

**Strukturelle, mechanische und tribologische
Charakterisierung von Sol-Gel-Schichten
mit eingebetteten anorganischen
fullerenartigen Wolframdisulfid-Partikeln**

**von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades**

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

**vorgelegt von Dipl.-Phys. Hilke Hattermann
geboren am 15.07.1981 in Oldenburg**

eingereicht am 12.05.2010

**Gutachter: Prof. Dr. Frank Richter, Technische Universität Chemnitz
Prof. Dr. Asta Richter, Technische Hochschule Wildau (FH)**

Tag der Verteidigung: 30.07.2010

<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2010/0118>

Bibliografische Beschreibung

Hilke Hattermann

Strukturelle, mechanische und tribologische Charakterisierung von Sol-Gel-Schichten mit eingebetteten anorganischen fullerenartigen Wolframdisulfid-Partikeln

Dissertation, Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, 2010

(130 Seiten, 61 Abbildungen, 16 Tabellen, 169 Literaturzitate)

Referat

Die Herstellung von Kompositschichten aus unterschiedlichen Materialien mit verbesserten Schichteigenschaften stellt einen in den letzten Jahren intensiv erforschten Bereich der Dünnschichttechnik dar. Eine Methode zur Präparation solcher Kompositschichten besteht darin, Nano- oder Mikropartikel in eine Matrix aus einem anderen Material einzubringen. In der vorliegenden Arbeit werden so bis zu einige Mikrometer dicke Kompositschichten untersucht, die mit einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden und die bis zu 30 Gew.-% WS₂-Partikel enthalten, welche als anorganische Fullerene typische Teilchengrößen von etwa 100 nm bis 200 nm aufweisen. Zwei unterschiedliche Arten an Kompositschichten mit eingebetteten WS₂-Partikeln werden hergestellt: Zum einen Schichten mit einer deutlich steiferen Matrix aus Aluminiumoxid und zum anderen Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid.

Die strukturelle Charakterisierung der Schichten erfolgt über verschiedene analytische Verfahren. So werden die Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung der Schichten mit Hilfe von Röntgenbeugungs- und Röntgenfluoreszenzmessungen sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie ermittelt. Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie werden verwendet, um Aufschluss über die Verteilung der WS₂-Partikel und ihren Einschluss in die jeweilige Matrix zu erhalten. Weiterhin werden die Rauheit und das Versagen der Schichthaftung auf dem Substrat untersucht. Der Einfluss der inkorporierten WS₂-Partikel sowie der Herstellungstemperatur der Proben auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositschichten wie Härte und E-Modul werden experimentell mit Nanoindentationsmessungen sowie theoretisch mittels verschiedener Modelle für effektive Materialien ermittelt. Schließlich erfolgt eine Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften der Kompositschichten im Vergleich zu undotierten Schichten aus Aluminiumoxid oder organisch modifiziertem Siliziumoxid. Mit Hilfe einer Kugel-Scheibe-Geometrie wird der Reibkoeffizient der Schichten unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Dabei zeigt sich, dass bei ausreichender Menge des eingeschlossenen Wolframdisulfids ein reibungsmindernder Effekt auftritt, was vielversprechend für eine mögliche Anwendung solcher Kompositschichten ist.

Schlagwörter

dünne Schichten, Kompositschicht, Sol-Gel-Verfahren, Aluminiumoxid, organisch modifiziertes Siliziumoxid, Nanopartikel, anorganische Fullerene, Wolframdisulfid, Tribologie, Verschleißschutz, Schmierung, Festschmierstoff, Nanoindentation.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Formelzeichen	7
1 Einleitung	9
1.1 Hintergrund und Motivation dieser Arbeit	9
1.2 Fragestellung und Ziel der Dissertation	10
2 Grundlagen	13
2.1 Kompositschichten	13
2.1.1 Schichten für tribologische Anwendungen	13
2.1.2 Effektive Materialeigenschaften	14
2.2 Anorganische Fullerene	16
2.2.1 Struktur von anorganischen Fullerenen	16
2.2.2 Herstellung und Eigenschaften von Wolframdisulfid	17
2.2.3 Verhalten von WS ₂ unter tribologischer Beanspruchung	19
2.3 Sol-Gel-Verfahren	22
2.3.1 Präparation dünner Schichten	23
2.3.2 Schichten aus Aluminiumoxid	24
2.3.3 Schichten aus organisch modifiziertem Siliziumoxid	25
3 Experimentelle Methoden	27
3.1 Probenpräparation	27
3.1.1 Dispergierung von WS ₂ -Partikeln	27
3.1.2 Aluminiumoxidschichten	29
3.1.3 Ormosilschichten	30
3.2 Analytische Verfahren	30
3.2.1 Schichtdickenbestimmung	30
3.2.2 Röntgen-Diffraktometrie	32
3.2.3 Ermittlung des WS ₂ -Gehalts	32
3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie	34
3.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie	35
3.3 Mechanische Charakterisierung	35
3.3.1 Rauheitsmessung	35
3.3.2 Bewertung des Schichtversagens	36
3.3.3 Nanoindentation	37
3.4 Tribologische Untersuchung	42
3.4.1 Messung des Reibkoeffizienten	42
3.4.2 Charakterisierung des Tribofilms	44

4	Ergebnisse	45
4.1	Untersuchte Sol-Gel-Schichten	45
4.1.1	Schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid	45
4.1.2	Schichten mit einer Ormosilmatrix	47
4.2	Zusammensetzung der Schichten	49
4.2.1	Kristallmodifikationen	49
4.2.2	WS ₂ -Gehalt der Kompositschichten	51
4.2.3	Morphologie der Kompositschichten	53
4.2.4	Einschluss der WS ₂ -Partikel in die Matrix	59
4.3	Mechanische Charakterisierung	64
4.3.1	Haftung auf dem Substrat	64
4.3.2	Rauheit der Schichten	66
4.3.3	E-Modul und Härte der Sol-Gel-Schichten	69
4.3.4	Untersuchung von WS ₂ -Partikeln	81
4.3.5	Berechnung effektiver Materialeigenschaften	85
4.4	Tribologische Eigenschaften	88
4.4.1	Reibkoeffizienten der Al ₂ O ₃ -Schichten	88
4.4.2	Reibkoeffizienten der Ormosil-Schichten	90
4.4.3	Variation der Feuchte und des Gegenkörpers	93
4.4.4	Zusammensetzung des Tribofilms	95
5	Diskussion und Bewertung der Ergebnisse	101
5.1	Einbettung von WS ₂ -Partikeln in Sol-Gel-Schichten	101
5.2	Mechanische Eigenschaften der Kompositschichten	103
5.3	Einfluss der WS ₂ -Partikel auf das tribologische Verhalten	105
6	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Literaturverzeichnis	111
	Selbstständigkeitserklärung	123
	Lebenslauf	125
	Eigene Veröffentlichungen	127
	Danksagung	129

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzung/ Formelzeichen	Erläuterung
IFLM	anorganisches fullerenartiges Material (<i>inorganic fullerene-like material</i>)
IF	anorganisches Fulleren (<i>inorganic fullerene</i>)
WS ₂	Wolframdisulfid
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
SiO ₂	Siliziumoxid
Ormosil	organisch modifiziertes Siliziumoxid
Glymo	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
ED	Ethylendiamin
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
(GI)-XRD	Röntgenbeugung (unter streifendem Einfall) {(<i>grazing incidence</i>) <i>X-ray diffraction</i> }
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (<i>X-ray fluorescence</i>)
RBS	Rutherford-Rückstreuung (<i>Rutherford backscattering</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
EDX, EDS	energie-dispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
FIB	Focused-Ion-Beam
WLIM	Weißlichtinterferenz-Mikroskopie
E-Modul	Elastizitätsmodul
CSM	kontinuierliche Messung der Kontaktsteife (<i>continuous stiffness measurement</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
PVD	physikalische Abscheidung aus der Gasphase (<i>physical vapour deposition</i>)
CVD	chemische Abscheidung aus der Gasphase (<i>chemical vapour deposition</i>)
HF	Haftklasse
R_a	arithmetischer Mittenrauwert
R_z	gemittelte Rautiefe
E_{IT}	Eindringmodul
H_{IT}	Eindringhärte
μ	Reibkoeffizient (auch Reibzahl genannt)

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Hintergrund und Motivation dieser Arbeit

Die Kontrolle von Reibung und Minderung von Verschleiß gehört in technischen Anwendungen zu den größten Herausforderungen. Durch Reibung und Verschleiß werden jährlich erhebliche Kosten verursacht, die durch häufigere Wartungen und verkürzte Lebenszeiten von Bauteilen oder plötzliche Ausfälle von Maschinen entstehen. Durch die Verwendung von Schmierölen und -fetten, Trockenschmierstoffen oder durch die Beschichtung einer oder beider reibenden Oberflächen mit einer schützenden beziehungsweise reibungsmindernden Schicht kann die tribologische Beanspruchung deutlich vermindert werden. Bei einer Beschichtung kann grundsätzlich zwischen Verschleißschutzschichten, die z. B. aus Titannitrid oder Aluminiumoxid bestehen und im Allgemeinen härter als das Substrat sind, und eher weichen, reibungsmindernden Schichten aus beispielsweise Graphit oder Wolframdisulfid unterschieden werden.

Durch die Kombination mehrerer Materialien in einer Beschichtung kann deren Funktionalität noch verbessert werden und Verschleißschutz und Reibungsminderung können so durch eine einzige Schicht erfolgen. Dabei werden verschiedene Typen von Kompositschichten hergestellt. Es können einerseits Schichtstapel, bestehend aus einer Reihe dünner Einzelschichten aus verschiedenen Materialien, präpariert werden, andererseits können jedoch auch bei der Schichtdeposition in situ verschiedene Phasen in einer Schicht heranwachsen. Zudem können Schichten hergestellt werden, die aus einer Matrix aus einem Grundmaterial bestehen und inkorporierte Partikel, Fasern oder Nanoröhrchen aus einem anderen Material enthalten. Aufgrund der Erfolge der Nanotechnologie bei der Präparation kleiner Teilchen in den letzten Jahren, bietet der Matrix-Partikel-Ansatz viele neue, interessante Möglichkeiten für die Herstellung dünner Kompositschichten. Bei dünnen Schichten mit Schichtdicken von höchstens einigen Mikrometern ist es nämlich sehr wichtig, dass die Größe der einzubettenden Partikel im Submikrometer- oder Nanometerbereich liegt, um die Struktur der Schicht nicht zu stark zu modifizieren.

Anfang der Neunziger Jahre konnten am Weizmann Institut in Israel erstmals Partikel aus Wolframdisulfid hergestellt werden, die geschlossene, gekrümmte Vielfächler sind und Teilchendurchmesser um die 100 nm aufweisen [1,2]. Aufgrund ihrer Struktur werden diese Teilchen als anorganische Fullerene bezeichnet. Sowohl Wolframdisulfid als auch das ähnlich aufgebaute Molybdändisulfid sind seit langem als dünne Schichten oder in Form von mikrometergroßen, ebenen Plättchen herstellbar und in diesen Modifikationen bekannte Festschmierstoffe. Auch die fullerenartigen Partikel zeigten in tribologischen Experimenten bald eine stark reibungsmindernde Wirkung. Dabei wurden WS_2 -Partikel, die inzwischen in industriellem Maßstab produziert werden können, z. B. schon erfolgreich als Zusatz zu Schmierölen [3–7], zur Imprägnierung poröser Metalle [4, 8] oder eingeschlossen in galvanische Ni-P-Schichten [9, 10]

verwendet. Die Einbettung von fullerenartigem Wolframdisulfid in andere Verschleiß- und Kratzschuttschichten zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften wird zur Zeit intensiv erforscht, unter anderem im EU-Projekt FOREMOST (FP6-515840), in dessen Rahmen auch diese Arbeit entstand. Der Einschluss von anorganischen Fullerenen in Sol-Gel-Schichten wurde zuvor noch nicht untersucht.

Das nass-chemische Sol-Gel-Verfahren stellt eine verhältnismäßig einfache und kostengünstige Methode zur Präparation dünner Schichten dar, mit dem bereits verschiedene kleine Partikel erfolgreich in Schichten mit einer Matrix aus einem anderen Material inkorporiert wurden, wie z. B. SiO_2 - und Al_2O_3 -Partikel in eine Matrix aus organisch modifiziertem Silikat [11]. Im Vergleich zu PVD-Verfahren treten beim Sol-Gel-Verfahren keine Abschattungseffekte aufgrund der Partikel ein. Außerdem können für die Matrix Materialien mit sehr unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften abgeschieden werden; sowohl sehr steife, keramische Materialien, wie Aluminiumoxid und Titandioxid, als auch deutlich weichere organisch-anorganische Hybridschichten, die u. a. als Kratzschuttschichten auf Glas oder Polymeren Verwendung finden, sind möglich. Das Matrixmaterial sollte hierbei so gewählt werden, dass die entstehende Kompositschicht für eine eventuelle spätere Anwendung geeignete mechanische Eigenschaften wie Härte und Elastizitätsmodul (kurz E-Modul) aufweist.

1.2 Fragestellung und Ziel der Dissertation

In der vorliegenden Dissertation werden die Eigenschaften von dünnen Schichten aus Aluminiumoxid und organisch modifiziertem Siliziumoxid untersucht, die anorganische fullerenartige Wolframdisulfid-Partikel enthalten. Das Ziel dieser Untersuchung besteht darin, die Struktur und den Aufbau der mittels eines Sol-Gel-Verfahrens hergestellten Kompositschichten zu ermitteln und ein Verständnis für das mechanische und tribologische Verhalten der Schichten aufgrund der inkorporierten Wolframdisulfid-Partikel zu entwickeln.

In dieser Arbeit wird drei grundlegenden Fragestellungen nachgegangen. Erstens wird untersucht, wie sich WS_2 -Partikel in dünne Sol-Gel-Schichten einbetten lassen. Dazu werden zwei verschiedene Schichtsysteme präpariert. Dabei wird als Matrix zum einen Aluminiumoxid (Al_2O_3) und zum anderen **organisch modifiziertes Siliziumoxid** (Ormosil) gewählt. Die beiden Materialien unterscheiden sich deutlich bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften und werden jeweils über einen angepassten Sol-Gel-Prozess hergestellt. Mittels (elektronen-)mikroskopischer und röntgenographischer Messverfahren wird untersucht, wie gezielt die WS_2 -Partikel in die beiden Matrizen eingebaut werden können (u. a. quantitativ), wie sie in der Kompositschicht vorliegen (aggregiert oder vereinzelt, homogen oder ungleichmäßig verteilt) und ob Matrix und Partikel chemisch miteinander reagieren.

Als zweites werden die mechanischen Eigenschaften der WS_2 -haltigen Kompositschichten untersucht. Zwei wichtige Eigenschaften von dünnen Schichten sind hierbei die Rauheit der Schichtoberfläche sowie die Haftung auf dem Substrat. Hier ist zu klären, ob sich die Kompositschichten aufgrund der eingebauten WS_2 -Partikel anders verhalten als undotierte Al_2O_3 - und Ormosilschichten. Die Härte und der E-Modul der Kompositschichten ergeben sich aus dem Zusammenspiel der Eigenschaften von Matrix und WS_2 -Partikeln sowie eventuell zusätzlicher Grenzflächeneffekte. Mit Hilfe von Nanoindentation wird ermittelt, welchen Einfluss die eingebrachte Menge der WS_2 -Partikel hat. Die mechanischen Eigenschaften von Sol-Gel-Schichten werden außerdem stark durch den Herstellungsprozess beeinflusst. Insbesondere die Temperatur während der Temperung der Schichten ist ein wichtiger Einflussfaktor und wird daher ebenfalls untersucht. Interessant ist hierbei auch der Vergleich der Kompositschichten mit unterschiedlicher Matrix, da Aluminiumoxid im Verhältnis zu Wolframdisulfid im Allgemeinen deutlich steifer ist, während organisch modifiziertes Siliziumoxid ähnliche mechanische Eigen-

schaften wie Wolframdisulfid aufweist. Um die Messergebnisse besser einordnen zu können, wird zudem rechnerisch ein effektiver E-Modul für die Kompositschichten mit Hilfe von verschiedenen Modellvorstellungen sowie eine effektive Härte über eine Mischungsregel bestimmt. Da über die mechanischen Eigenschaften von einzelnen anorganischen fullerenartigen WS₂-Partikel relativ wenig bekannt ist, wird außerdem ein Versuch unternommen, indirekt über eine Eindruckmessung von an der Schichtoberfläche befindlichen Partikeln sowie von verriebenen WS₂-Pulver eine obere und untere Grenze für den E-Modul der Partikel zu ermitteln.

Den dritten Schwerpunkt dieser Dissertation bildet die Untersuchung des tribologischen Verhaltens der Kompositschichten im Vergleich zu reinen Al₂O₃- oder Ormosilschichten. Die reibungsmindernde Wirkung von Festschmierstoffen in tribologischen Kontakten beruht im Allgemeinen darauf, dass sich ein sogenannter Tribofilm aus Schmierstoff zwischen den reibenden Körpern ausbildet. In der Literatur wird für anorganische Fullerene aus Wolfram- oder Molybdändisulfid, die z. B. als Zusatz zu einem Schmieröl zur Reibungsminderung eingesetzt werden, zur Zeit ein Mechanismus diskutiert, bei dem es durch den Druck der reibenden Körper zu einem Aufbrechen der Partikel bzw. Abscheren äußerer Materiallagen kommt und so ein Tribofilm gebildet werden kann [6, 12–14]. Dieses Modell setzt voraus, dass sich der Festschmierstoff im Kontaktbereich der reibenden Körper befindet. Wenn nun die anorganischen fullerenartigen WS₂-Partikel in eine Schicht eingebettet werden, müssen sie in einem tribologischen Kontakt erst aus der Matrix herausgelöst werden. Es stellt sich daher die Frage, ob dieses Modell auch für die untersuchten Sol-Gel-Schichten mit eingeschlossenen WS₂-Partikeln zutrifft. Mittels einer Kugel-Scheibe-Geometrie wird daher für trockenes Gleiten der Reibkoeffizient von Schichten mit und ohne inkorporiertes Wolframdisulfid gemessen und überprüft, ob eine reibungsmindernde Wirkung durch die eingebrachten WS₂-Partikel auftritt, wie stark sie ist und wie lange sie anhält. Zudem wird ermittelt, welchen Einfluss die Parameter des Triboversuchs, wie die aufgebrachte Last oder die Luftfeuchte, haben. Desweiteren findet eine Untersuchung des in der Reibspur entstehenden Tribofilms statt.

Diese Dissertation ist so gegliedert, dass zuerst grundlegende Eigenschaften von Kompositschichten und anorganischen Fullerenen, insbesondere aus Wolframdisulfid, sowie von Sol-Gel-Schichten aus Aluminiumoxid und organisch modifiziertem Siliziumoxid dargestellt werden. Es folgt in Kapitel 3 eine Beschreibung des experimentellen Vorgehens bezüglich der Präparation und der Charakterisierung der Sol-Gel-Schichten und des WS₂-Pulvers. Den Schwerpunkt der Arbeit bildet die Darstellung der Ergebnisse der strukturellen, mechanischen und tribologischen Untersuchungen in Kapitel 4. Die Diskussion dieser Ergebnisse und der Vergleich mit Werten und Modellvorstellungen aus der Literatur folgt im nächsten Kapitel. Daran schließen sich die Zusammenfassung der Dissertation und ein kurzer Ausblick an (Kapitel 6).

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Kompositschichten

Ein wichtiges Ziel in der Dünnschichttechnik besteht in der Präparation von Schichten mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Aus diesem Grund gewinnen Kompositschichten, deren Eigenschaften durch das Zusammenspiel der einzelnen Materialien entstehen, eine immer größere Bedeutung. Bezüglich ihrer Struktur können dabei mehrere grundsätzliche Typen von Kompositschichten unterschieden werden, die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt sind und prinzipiell auch miteinander kombiniert werden können.

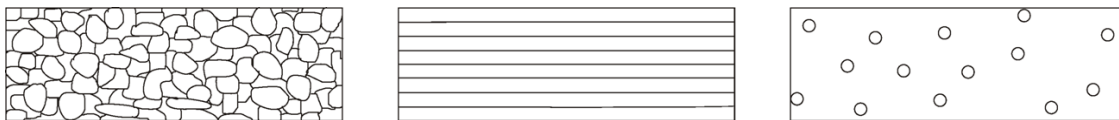


Abbildung 2.1: *Verschiedene Formen an Kompositschichten: Ungeordnete Phasen aus verschiedenen Materialien (links), Schichtstapel aus mehreren Einzelschichten (Mitte) sowie Kompositschichten bestehend aus einer Matrix mit eingebetteten Partikeln oder Fasern (rechts).*

Die erste Art von Kompositschicht setzt sich aus zwei oder mehr Materialien zusammen, die als ungeordnete Phasen in der Schicht vorliegen. Der zweite Typ Kompositschicht besteht aus einem Schichtstapel, der durch das sukzessive Abscheiden von Einzelschichten erzeugt wird. Im dritten Fall schließlich wird die Kompositschicht aus einer Matrix mit eingebetteten Partikeln, Fasern oder Nanoröhrchen gebildet. In diesem letzten Fall kann zudem noch unterschieden werden zwischen Schichten, bei denen in-situ während der Präparation die Partikel entstehen und solchen, die vorgefertigte Partikel enthalten. Die Entscheidung für einen bestimmten Kompositschichttypen hängt nicht nur von der späteren Anwendung, sondern auch von der gewählten Methode der Schichtpräparation ab. Die in dieser Arbeit untersuchten Sol-Gel-Schichten enthalten vorgefertigte fullerenartige WS_2 -Partikel und gehören darum der letzten Gruppe an.

2.1.1 Schichten für tribologische Anwendungen

Die Minderung von Reibung und der Schutz vor Verschleiß sind typische Anwendungen für dünne Schichten. Dabei geschieht der Verschleißschutz klassischerweise durch Hartstoffschichten wie z. B. Titannitrid (TiN) oder harte Kohlenstoffschichten (z. B. DLC-Schichten), während für den Kratzschutz von Polymeren oder Gläsern beispielsweise organisch modifizierte Siliziumoxidschichten verwendet werden [15]. Für die Verminderung von Reibung erfolgt häu-

fig eine Beschichtung mit weicheren Materialien wie Graphit oder Molybdändisulfid [16] oder es werden Schmieröle bzw. -fette oder aufgebürstete Trockenschmierstoffe verwendet. Zunehmend werden jedoch auch Kompositschichten präpariert, um eine verbesserte oder erweiterte Funktionalität zu erreichen.

Die Härte und Abriebfestigkeit von Schichten werden durch die Inkorporation von Partikeln verbessert, die eine höhere Härte als die Schichtmatrix aufweisen. So können Polymerschichten durch die Zugabe von Partikeln aus Silizium- oder Aluminiumoxid verstärkt werden [11, 17], was unter tribologischer Belastung zu einer Verringerung des Verschleißes der Schicht führt. Auch Kohlenstoffnanoröhrchen können zur Materialverstärkung verwendet werden, wobei nur sehr geringe Konzentrationen von 1 % bis 2 % erforderlich sind [17, 18]. Die Zugabe von kleinen Fasern, wie z. B. von Böhmitnanofasern in einer Glymoxmatrix, kann auch bewirken, dass die Ausbreitung von Rissen in der Schicht vermindert wird [19]. Schichten aus Molybdändisulfid, welches als guter Festschmierstoff bekannt ist, erlangen durch die Zugabe von Metallen, wie insbesondere Titan, eine höhere Abriebfestigkeit [20].

Im umgekehrten Fall können die Reibeigenschaften harter Schichten durch die Zugabe einer Festschmierstoffphase verbessert werden. Die Präparation alternierender harter und weicher Phasen stellt eine Möglichkeit dar. So wurden z. B. Schichtsysteme bestehend aus hartem Titan- oder Chromnitrid und dem Festschmierstoff Molybdändisulfid durch Sputtern hergestellt [20]. Auch Bronzeschichten mit eingebetteten Graphitphasen weisen einen deutlich geringeren Reibkoeffizienten als reine Bronzeschichten auf, besitzen jedoch auch eine verminderte Härte [21]. Für bestimmte Anwendungen kann zudem die Präparation einer harten Kompositschicht mit verschiedenen, inkorporierten Festschmierstoffphasen aus beispielsweise Graphit und Molybdändisulfid, die sich in ihren Eigenschaften und den nötigen Parameterbereichen ergänzen, sinnvoll sein [22]. Auch in harten Polymeren wie Polyetheretherketon (PEEK) kann die Inkorporation von Polytetrafluorethylen (PTFE, „Teflon“) zu einem verbesserten Reibverhalten führen [17].

2.1.2 Effektive Materialeigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften einer Kompositschicht, wie Härte und E-Modul, werden durch die Eigenschaften der verschiedenen Materialphasen bestimmt. Bei einer Matrix mit inkorporierten Partikeln spielen beim resultierenden effektiven E-Modul des Komposits insbesondere die E-Moduln sowie die Poissonzahlen von Matrix und Partikeln eine Rolle. Auch die Bindung der zwei Phasen aneinander kann das Verhalten der Kompositschicht beeinflussen [23]. Die effektive Härte des Komposits ergibt sich zwar hauptsächlich aus den Härten des Matrix- und des Partikelmaterials, doch stellt auch hier die Übergangszone zwischen den zwei Phasen einen wichtigen Einfluss dar. Auftretende Grenzflächeneffekte sind so zum Beispiel der Grund für die bei bestimmten Schichtstapeln, bestehend aus einer Reihe von Einzelschichten mit einer typischen Schichtdicke im Bereich einiger Nanometer, auftretende „Superhärte“, die mit den Eigenschaften der Einzelkomponenten nicht erklärt werden kann [24–28].

Im Fall einer Matrix mit eingebetteten Partikeln spielt nicht nur die Menge der Partikel, sondern auch deren Größe und Verteilung eine wichtige Rolle [23, 29]. Im Fall einer dünnen Schicht ist auch das Verhältnis der Teilchengröße zur Schichtdicke wichtig, da ab einer bestimmten Partikelgröße die Ausbildung einer geschlossenen, glatten Schicht nicht mehr gewährleistet ist. Zudem kann die Präsenz der Partikel die Ausbildung der Matrix beeinflussen, z. B. bei einer Polymermatrix die Polymerisation [30], und so deren Eigenschaften ändern. Bei nicht-sphärischen Partikeln kann zudem die Orientierung der Teilchen den E-Modul des Komposits beeinflussen. So zeigten z. B. Glimmer/Graphit-Komposite einen richtungsabhängigen E-Modul, der durch die Ausrichtung der Glimmerpartikel verursacht wird [31].

Die Inkorporation von Partikeln in eine Schicht kann neben Härte und E-Modul unter Umständen auch die Sprödigkeit, Bruchfestigkeit und Porosität der Schicht modifizieren und die Haftung auf dem Substrat sowie die Oberflächenrauheit beeinflussen. Die Berücksichtigung aller Effekte setzt eine genaue Kenntnis des Kompositsystems und der einzelnen Phasen voraus, was bei neuen Schichtsystemen im Allgemeinen nicht der Fall ist. Aus diesem Grund muss hier auf eine Reihe an Näherungsformeln zurückgegriffen werden.

Unter der Annahme, dass sich das Kompositmaterial wie ein „effektives“ Material verhält, wurden analytische Modelle entwickelt, welche für eine Matrix mit eingebetteten Partikeln einen effektiven E-Modul E liefern [11,32]. Dabei wird in der Literatur aufgrund der vielfältigen Anwendungen insbesondere der Fall einer weichen Matrix mit harten Füllpartikeln untersucht. Die einfachsten Modelle benötigen als Parameter den Volumenanteil Φ und den E-Modul E_p der Partikel sowie den E-Modul E_m der Matrix. Zwei einfache Modelle, die eine obere und eine untere Grenze für den effektiven E-Modul eines Komposits angeben, sind die Modelle von Voigt und Reuss. Das Modell von Voigt beschreibt den Fall, dass in beiden Phasen die gleiche Dehnung auftritt [33]:

$$E = E_m(1 - \Phi) + \Phi E_p \quad (2.1)$$

Reuss entwickelte dagegen eine Berechnungsformel für den Fall, dass in den zwei Phasen eine gleiche Spannung herrscht [34]:

$$E = \left(\frac{1 - \Phi}{E_m} + \frac{\Phi}{E_p} \right)^{-1} \quad (2.2)$$

Ein etwas komplexeres Modell wurde von Ishai und Cohen für kubische Einschlüsse in einer kubischen Matrix mit einer gleichmäßigen Dehnung an den Grenzflächen und perfekter Haftung aufgestellt [35,36]:

$$E = E_m + E_m \Phi \left[\frac{E_p}{E_m} / \left(\frac{E_p}{E_m} - 1 \right) - \Phi^{1/3} \right]^{-1} \quad (2.3)$$

Von Paul stammt eine ähnliche Formel für den E-Modul für den Fall eines kubischen Einschlusses in einer kubischen Matrix mit einer gleichmäßigen Spannung an den Grenzflächen [37]:

$$E = E_m \left(\frac{1 + \left(\frac{E_p}{E_m} - 1 \right) \Phi^{2/3}}{1 + \left(\frac{E_p}{E_m} - 1 \right) (\Phi^{2/3} - \Phi)} \right) \quad (2.4)$$

Ju und Chen entwickelten ein Modell für eine Matrix mit inkorporierten sphärischen Partikeln, die elastisch isotrop sind [38]:

$$E = E_m \left(1 + \frac{3(1 - \nu_m)(E_p - E_m)\Phi}{3(1 - \nu_m)E_m + (1 - \Phi)(1 + \nu_m)(E_p - E_m)} \right) \quad (2.5)$$

Als zusätzlicher Parameter wird hier die Poissonszahl ν_m der Matrix benötigt. Für den Fall der Wechselwirkung von Matrix und Partikeln wurde dieses Modell später noch weiter entwickelt [39]. Neben analytischen Berechnungen erfolgen auch vielfach Simulationsrechnungen mittels Finiten Elementen, die die Berücksichtigung weiterer Parameter oder lokaler Inhomogenitäten erlauben [40,41].

Für eine erste Näherung kann für die Ermittlung der effektiven Härte einer Kompositschicht eine einfache Mischungsregel verwendet werden [11]:

$$H = \Phi H_p + (1 - \Phi) H_m \quad (2.6)$$

Die genauere Berechnung einer effektiven Härte gestaltet sich meist schwieriger als beim E-Modul, da hier Grenzflächeneffekte und Wechselwirkungen zwischen Matrix und Partikeln häufig nicht vernachlässigt werden können. Aus diesem Fall enthalten analytische Modelle für die effektive Härte in der Regel die Bestimmung zusätzlicher Parameter durch numerische Berechnungen oder Finite-Elemente-Simulationen [42].

Um experimentell diese Modelle überprüfen zu können, ist die Bestimmung der Eigenschaften der Kompositschicht sowie der Matrix- und der Partikeleigenschaften wichtig. Dabei ergibt sich zum einen bei dünnen Schichten die Schwierigkeit, die mechanischen Eigenschaften ohne verfälschenden Substrateinfluss zu ermitteln (siehe Kapitel 3.3.3), zum anderen stellt sich die Frage, wie die Eigenschaften kleiner Partikel bestimmt werden können. Gerade Nanopartikel können sich von Volumenmaterial bezüglich ihres mechanischen Verhaltens deutlich unterscheiden. Ein Beispiel hierfür sind Nanoröhrchen aus Kohlenstoff, die aufgrund ihres hohen Aspektverhältnisses sehr hohe Zugfestigkeiten erreichen können [43]. Während die mechanischen Eigenschaften von Nanoröhrchen in Längsrichtung mittels Zugversuchen charakterisiert werden können, müssen für die Untersuchung von Partikeln mit einer anderen Gestalt und Submikrometergröße auch andere Methoden verwendet werden. Nanopartikel, z. B. aus Silizium, die fest mit einem Substrat verbunden sind, können mit Hilfe von Nanoindentation (siehe Kapitel 3.3.3) untersucht werden [44–47]. Die Lokalisation der Partikel erfolgt hierbei durch Abscannen der Probenoberfläche mit der Nanoindentationsspitze oder der Spitze eines Rasterkraftmikroskops (AFM) und ermöglicht so einen zielgenauen Eindruckversuch. Das Deformationsverhalten einzelner Si-Nanopartikel mit etwa 50 nm bis 100 nm Durchmesser wurde zudem schon mit Kompressionsversuchen analysiert [48]. Die Untersuchung kleiner Partikel gestaltet sich jedoch weiterhin sehr schwierig bzw. kann nur indirekt erfolgen [49], wenn die Teilchen nicht fest mit einem ebenen Substrat verbunden sind oder sich nicht sicher vereinzeln und handhaben lassen.

2.2 Anorganische Fullerene

2.2.1 Struktur von anorganischen Fullerenen

Als anorganische fullerenartige Materialien wird eine Gruppe von anorganischen Materialien bezeichnet, die sowohl als ebene Schichten bestehend aus parallelen Materiallagen mit einer hexagonalen Grundstruktur präpariert werden können, als auch als geschlossene kleine Partikel. Diese Teilchen haben Durchmesser von typischerweise 5 nm bis 300 nm, und weisen eine Zwiebelstruktur auf, bestehend aus bis zu 100 äußeren Materiallagen und einem hohlen Kern in der Mitte. Abbildung 2.2 zeigt anorganische fullerenartige Partikel aus Wolframdisulfid.

In Analogie zum Kohlenstoff mit seiner ebenen, geschichteten Graphitstruktur einerseits sowie den geschlossenen Fullerenformen andererseits entstand der Begriff „anorganisches Fulleren“. Anorganische Fullerene konnten erstmals zu Beginn der 1990er Jahre am Weizmann Institut in Israel von Reshef Tenne und seiner Arbeitsgruppe synthetisiert werden [1, 2, 50]. Die hierfür verwendeten Materialien waren Wolframdisulfid (WS_2) und Molybdändisulfid (MoS_2). Seitdem wurden viele weitere anorganische fullerenartige Materialien identifiziert. Hierzu zählen andere Sulfide wie z. B. TiS_2 , Selenide, Bromide und Chloride wie z. B. NiBr_2 und NiCl_2 , eine Reihe von Oxiden wie V_2O_5 sowie Bornitrid [51–53].

Wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist, sind fullerenartige WS_2 -Partikel keine perfekten Kugeln, sondern Vielflächler. Simulationsrechnungen für MoS_2 -Partikel, die von ihren Eigenschaften den WS_2 -Partikeln stark ähneln, gekoppelt mit einer TEM-Untersuchung, haben gezeigt, dass insbesondere Partikel mit Oktaeder-, Dodekaeder- sowie dreieckiger Prismenform energetisch stabil sind [54]. Diese Strukturen sind teilweise jedoch stark gedehnt und die Anzahl an De-

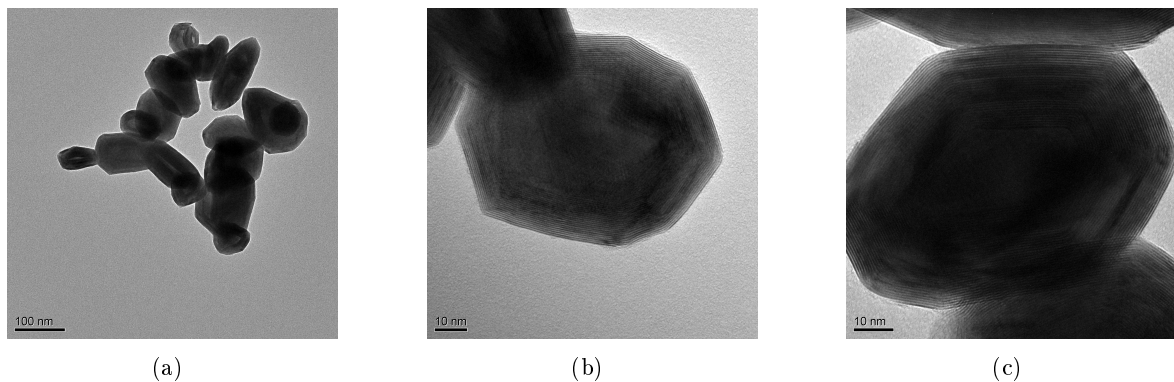


Abbildung 2.2: TEM-Aufnahmen von anorganischen fullerenartigen WS_2 -Partikeln mit typischen Vielflächlerformen. In den Bildern 2.2(b) und 2.2(c) sind am Rand der Partikel einzelne WS_2 -Lagen zu erkennen (Bilder und Partikel von NanoMaterials Ltd., Israel).

fekten ist relativ hoch.

Zusätzlich zu den fullerenartigen Strukturen können von den meisten derartigen Materialien, wie z. B. auch von WS_2 und MoS_2 , Nanoröhrchen hergestellt werden. Ähnlich wie bei Kohlenstoffnanoröhrchen können dabei sowohl ein- als auch mehrwandige Nanoröhrchen präpariert werden. WS_2 -Nanoröhrchen sind Halbleiter und können Durchmesser von lediglich 1 nm bis hin zu 100 nm erreichen, bei einer Länge von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ bis $30\text{ }\mu\text{m}$ [2,51,55]. Neben fullerenartigen Einzelpartikeln können außerdem dünne Schichten hergestellt werden, die während der Schichtpräparation in-situ entstandene fullerenartige Strukturen, d. h. gekrümmte, geschichtete Materiallagen, enthalten. Typische Schichtsysteme bestehen unter anderem aus Nitriden (CN_x [56,57]) oder Phosphiden des Kohlenstoffs (CP_x [58]).

2.2.2 Herstellung und Eigenschaften von Wolframdisulfid

Die ersten anorganischen fullerenartigen Partikel aus Wolfram- oder Molybdändisulfid wurden in dünnen Schichten beobachtet, die durch Sulfidierung von WO_3 - bzw. MoO_3 -Schichten unter reduzierender Atmosphäre bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ entstanden waren [1]. Heutzutage wird fullerenartiges Wolframdisulfid dagegen im industriellen Maßstab aus Wolframoxid-Partikeln (WO_3) erzeugt [59]. Auch die für diese Arbeit verwendeten WS_2 -Partikel wurden so hergestellt. Abbildung 2.3 zeigt schematisch, wie die Umwandlung der Oxidpartikel zum fullerenartigen Sulfid geschieht. Die Oberfläche der polykristallinen Oxidpartikel mit Durchmessern von einigen zehn bis hundert Nanometern wird in einem Reaktor bei Temperaturen von etwa $900\text{ }^\circ\text{C}$ durch H_2 - bzw. N_2 -Gas reduziert. Innerhalb von wenigen Sekunden erfolgt dann durch einströmendes H_2S -Gas die Bildung einer geschlossenen, molekularen WS_2 -Lage, die das WO_3 -Teilchen umschließt. In den nächsten Minuten setzt sich das Wolframoxid weiter von außen nach innen zum Sulfid um [2,59,60]. Die fertigen WS_2 -Partikel bestehen schließlich aus mehreren äußeren Lagen mit einem hohlen Kern in der Mitte. Kleinere Mengen an fullerenartigem WS_2 können auch in einem Rohrofen aus WO_3 -Partikeln vermischt mit Schwefelpulver hergestellt werden [61]. Dazu wird das Pulvergemisch unter H_2 -Atmosphäre kontrolliert auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, was zur Entstehung von WS_2 und H_2O führt. Bei beiden Herstellungsarten bestimmt die Größe und Form der ursprünglichen Oxidpartikel die Eigenschaften der resultierenden Wolframdisulfidteilchen. Die typische Größe der für diese Arbeit verwendeten Wolframdisulfidpartikel liegt nach Angaben des Herstellers (NanoMaterials Ltd., Israel) bei 80 nm bis 220 nm Durchmesser mit einer Dichte von ca. 7 g/cm^3 . Die Partikel sind in Luft bis zu einer Temperatur von etwa $350\text{ }^\circ\text{C}$

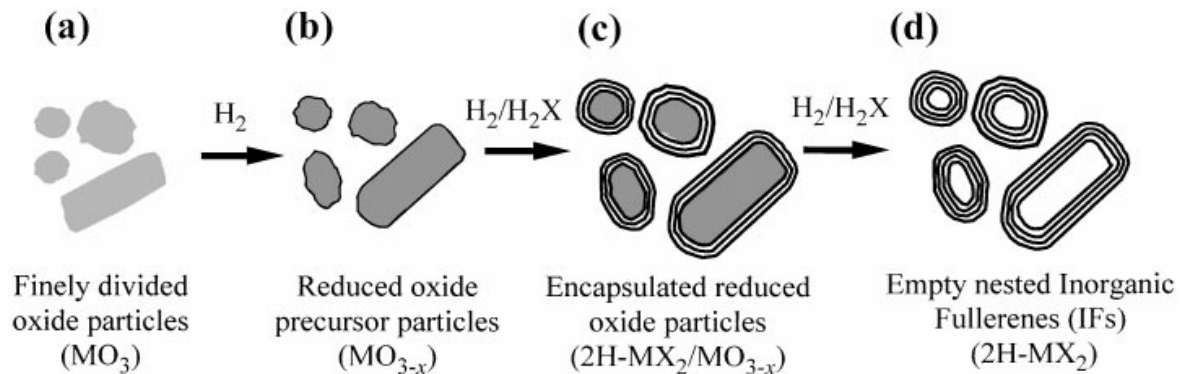


Abbildung 2.3: Herstellung von Wolfram- oder Molybdändisulfid bzw. -selenid (MX_2 mit $M = \text{W}, \text{Mo}$ und $X = \text{S}, \text{Se}$) durch Reduktion und anschließende Sulfidierung der Metalloxidpartikel im Gasstrom [60].

chemisch stabil; bei höheren Temperaturen erfolgt die Rückumwandlung zu WO_3 . In Vakuum bzw. unter Schutzgasatmosphäre bleibt Wolframdisulfid bis zu deutlich höheren Temperaturen von etwa 1000°C chemisch stabil [62,63]. Erste Versuche zeigten, dass bei Inhalation oder Hautkontakt mit kleinen Mengen an fullerenartigen Partikeln keine akut toxische Wirkung auftritt [64].

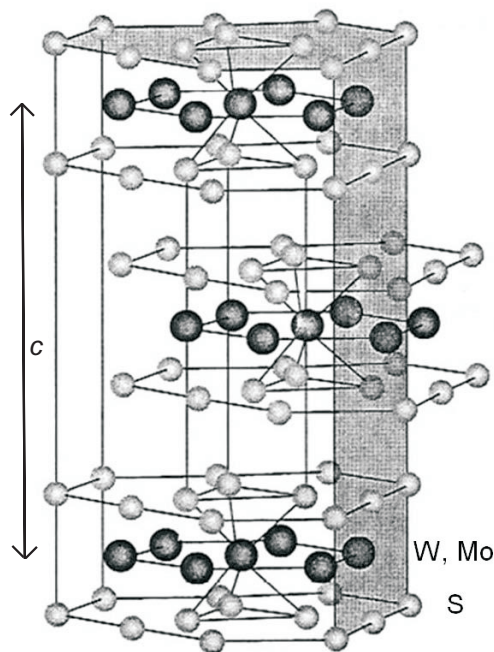


Abbildung 2.4: Struktur von Wolfram- und Molybdändisulfid: Die Schwefelatome sind kovalent an die Metallatome gebunden, während zwischen den Schwefelatomen benachbarter Ebenen deutlich schwächere van der Waals-Kräfte wirken (modifiziert nach [14]).

Die Kristallstruktur der zwei Dichalkogenide Wolframdisulfid und Molybdändisulfid ist sehr ähnlich und schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Wolframdisulfid weist im Allgemeinen eine geschichtete hexagonale Kristallstruktur auf, die kurz als 2H-WS_2 bezeichnet wird, wobei H für hexagonal steht und die Zahl 2 die Anzahl der Ebenen S-W-S in der Elementarzelle angibt [63]. Die Metallatome bilden im Kristall ebene Sechseringe mit einem weiteren Metallatom in der Mitte, wobei jedes Wolframatom trigonal prismatisch koordiniert und kovalent an sechs Schwefelatome gebunden ist. Die Periode $c/2$ zweier benachbarter WS_2 -Lagen beträgt bei WS_2 -Volumenmaterial sowie größeren Partikeln etwa $6,15 \text{ \AA}$ [2]. Bei kleineren fulleren-

artigen WS_2 -Partikeln ist dieser Abstand aufgrund der notwendigen Krümmung der Ebenen meist leicht erhöht auf etwa 6,2 Å bis 6,5 Å. Zudem treten insbesondere an den Kanten der Vielflächler verstärkt Defekte auf, wie z. B. das Vorkommen von Dreier- und Viererringen [60]. Aufgrund der relativ schwachen van der Waals-Bindungskräfte zwischen den Schwefelatomen von benachbarten Lagen, können verschiedene WS_2 -Lagen schon bei geringen Scherkräften leicht gegeneinander gleiten. Dies macht Wolframdisulfid sowie das ähnlich aufgebaute Molybdändisulfid zu guten Festschmierstoffen und damit wohl geeignet für tribologische Anwendungen, wie im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

Für gesputterte Schichten aus Wolfram- oder Molybdändisulfid werden mit Hilfe der instrumentierten Eindringprüfung eine Härte von typischerweise 0,6 GPa und ein E-Modul von 7,2 GPa gemessen [65–67]. Eine Methode für die direkte Messung dieser mechanischen Eigenschaften einzelner fullerenartiger WS_2 -Partikel oder vergleichbarer Partikel mit ähnlicher Struktur wurde noch nicht entwickelt (siehe auch Abschnitt 2.1.2). An WS_2 -Nanoröhrchen, die zwischen zwei AFM-Spitzen geklebt wurden, werden jedoch bereits erfolgreich Zug- und Biegeversuche durchgeführt. Der so für die Längsrichtung der Röhrchen ermittelte E-Modul beträgt (152 ± 68) GPa, wobei molekulardynamische Simulationen zeigen, dass die niedrigeren Messwerte auf intrinsische Defekte zurückzuführen sind [68, 69]. Die Zugfestigkeit schwankt zwischen 4 GPa und 16 GPa und ist damit im Allgemeinen geringer als bei mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen, für die unter ähnlichen Bedingungen Zugfestigkeiten von 11 GPa bis hin zu 260 GPa gemessen wurden [43, 70].

Kompressionsversuche an fullerenartigem Wolframdisulfidpulver zeigen, dass bei einem aufgebrachten Druck von 500 MPa die Struktur der Teilchen weitgehend erhalten bleibt und es nur vereinzelt zu einem Abscheren äußerer WS_2 -Lagen kommt [71]. Die Stabilität von fullerenartigen WS_2 -Partikeln scheint dabei stark von der Art der Lastaufbringung beeinflusst zu werden. So blieben in einer anderen Arbeit bei einem hydrostatischen Druck von bis zu 20 GPa ein Großteil der untersuchten WS_2 -Partikel weitgehend intakt, während ein uniaxialer Druck von 1 GPa in einem Hertzschen Kontakt zum Aufbrechen aller Partikel führt [72]. Theoretische Berechnungen für WS_2 -Partikel mit 60 nm Durchmesser führen zu dem Ergebnis, dass eine Deformation dieser Teilchen um mehr als 10 nm zu einem Zerbrechen der ursprünglichen Form führt [73, 74]. Eine besondere Form der Belastung von Teilchen stellen sogenannte Schockwellen dar. WS_2 -Partikel, die zu Tabletten gepresst wurden, halten einer Belastung bis zu einem Druck von etwa 25 GPa stand, ohne größere Schäden zu erleiden, wobei kleinere Partikel mit nahezu runder Form am langlebigsten sind [75, 76].

Zu den möglichen Anwendungen von fullerenartigen Wolframdisulfidpartikeln gehört zum einen die Anwendung als Festschmierstoff (wie in Abschnitt 2.2.3 näher erläutert wird), zum anderen ist auch die Verwendung als Schockabsorber, beispielsweise für schusssichere Westen, möglich. Da Wolframdisulfid Licht im sichtbaren und nahen infraroten Bereich stark absorbiert, ist eine weitere mögliche Anwendung für WS_2 -Nanopartikel der Einsatz in dünnen Schichten für photothermische und -voltaische Anwendungen [77]. Als mögliche Anwendung für WS_2 -Nanoröhrchen wird zudem sowohl der Bereich der Katalyse als auch die Verwendung als Elektrodenmaterial für Batterien diskutiert [51]. MoS_2 -Nanoröhrchen wurden außerdem bereits als Grundlage genommen, um gezielt innerhalb sowie auf der Oberfläche der Nanoröhrchen fullerenartige MoS_2 -Partikel wachsen zu lassen [78].

2.2.3 Verhalten von WS_2 unter tribologischer Beanspruchung

Wolframdisulfid ist ebenso wie Molybdändisulfid schon seit langem als guter Festschmierstoff bekannt, wobei in kommerziellen Anwendungen die Verwendung von Molybdändisulfid überwiegt. Die reibungsmindernde Wirkung der Dichalkogenide beruht dabei auf der typischen

Schichtengitter-Struktur, die aufgrund der schwachen van der Waals-Bindungen zwischen benachbarten Lagen schon bei relativ geringen Scherkräften ein Gleiten der einzelnen Lagen gegeneinander ermöglicht. Für tribologische Anwendungen werden mittels (Magnetron-)Sputtern oder CVD-Verfahren dünne, reibungsmindernde Schichten aus Wolframdisulfid präpariert. Außerdem werden WS_2 -Plättchen in Mikrometergröße hergestellt werden, was üblicherweise durch die Zerteilung von WS_2 -Schichten geschieht. Diese Festschmierstoff-Partikel werden im Allgemeinen nach ihrer hexagonalen Struktur als $2H$ - WS_2 bezeichnet, während die anorganischen Fullerene in der Literatur oft IF - WS_2 genannt werden. $2H$ - WS_2 -Partikel können z. B. als Zusatz zu Ölen und Fetten verwendet werden oder mittels eines Lösungsmittels auf ein Substrat aufgebürstet werden. Vergleichbare MoS_2 -Partikel mit einer Größe von $0,5\ \mu\text{m}$ bis $1\ \mu\text{m}$ wurden auch schon in bis zu $10\ \mu\text{m}$ dicke Epoxidschichten eingebettet, die in Schwingungsverschleißversuchen eine ähnliche Schmierwirkung wie gesputterte Molybdändisulfidschichten aufweisen [79].

Die Schmierwirkung von Wolfram- und Molybdändisulfid in einem tribologischen Kontakt beruht hauptsächlich auf der Ausbildung eines dünnen Films aus WS_2 bzw. MoS_2 , der sich in der Kontaktzone auf den Oberflächen der reibenden Körpern formt. Dieser sogenannte Tribofilm (auch Transferfilm oder Reibfilm genannt) ermöglicht ein reibungsarmes Gleiten der Oberflächen gegeneinander und verringert so den Verschleiß der reibenden Körper [63]. Auf Stahlsubstraten wird die Haftung dieses Tribofilms durch die Ausbildung von Fe-S-Bindungen befördert. Die Lebensdauer des Tribofilms ist stark von der Art des tribologischen Kontaktes und dem umgebenden Medium, wie z. B. Luft oder trockener Stickstoff, abhängig. In der Regel kommt es schließlich zu einer Oxidation des Wolframdisulfids zu Wolframtrioxid (WO_3) [80,81]. In trockenem Stickstoff beträgt der Reibkoeffizient μ von gesputterten WS_2 -Schichten auf einem Stahlsubstrat und mit einer Stahlkugel als Gegenkörper etwa 0,04 [82], für mittels CVD-Verfahren hergestellte WS_2 -Schichten liegt μ unter 0,03 [83]. In Luft nimmt der Reibkoeffizient deutlich zu und beträgt etwa 0,1 [66], was dem Verhalten von MoS_2 ähnelt [79]. Im Gegensatz zu Graphit, welches sich insbesondere in feuchter Atmosphäre als Festschmierstoff eignet, da eindringender Wasserdampf zwischen den Kohlenstofflagen eingelagert wird und somit zu einer Verringerung der Bindungskräfte zwischen benachbarten Lagen führt [63], nimmt die reibungsmindernde Wirkung von Wolframdisulfid bei höherer Luftfeuchte ab. Bei einer relativen Luftfeuchte von 90 % steigt der Reibkoeffizient von gesputterten WS_2 -Schichten rasch (d. h. innerhalb von etwa 1000 Zyklen) auf 0,4 an [82].

Schon bald nach ihrer erstmaligen Synthese wurden auch fullerenartige WS_2 -Partikel auf eine mögliche Eignung als Festschmierstoff untersucht. In den ersten tribologischen Versuchen wurden WS_2 -Partikel als Zusatz zu Schmierölen und Fetten verwendet, mit denen eine Stahl-Stahl-Paarung geschmiert wurde [3, 5, 84]. Die Zugabe der anorganischen Fullerene führt zu einer deutlichen Verringerung des Reibkoeffizienten und einer Verminderung des Abriebs. Verglichen mit Ölen, die größere $2H$ - WS_2 -Plättchen als Additive enthalten, schneiden die fullerenartigen Teilchen insbesondere bei geringen Lasten und bei geringen Reibgeschwindigkeiten in den tribologischen Versuchen besser ab. Erklärt wird dieser Unterschied von den Autoren mit einer geringeren Anzahl von freien Bindungen aufgrund der geschlossenen Form der anorganischen Fullerene und der dadurch geringeren Oxidationswahrscheinlichkeit [3]. Bei den WS_2 -Plättchen treten freie Bindungen dagegen als sogenannte „dangling bonds“ am Rand der Plättchen auf [85]. Eine weitere vorgeschlagene Erklärung für die Schmierwirkung anorganischer Fullerene ist die Möglichkeit fast sphärischer Partikel, als kleine Kugellager und Abstandshalter zwischen den reibenden Körpern zu wirken [3]. Ein vergleichende tribologische Untersuchung von fullerenartigen MoS_2 -Partikeln und ebenen CVD-Schichten aus MoS_2 zeigt eine ähnliche Wirkung der anorganischen Fullerene wie der CVD-Schichten in trockenem Stickstoff aber einen geringeren Reibkoeffizienten für die IF - WS_2 -Partikel in feuchter Luft [13].

Weitere Untersuchungen von in Öl bzw. Tetradecen dispergierten WS_2 -Partikeln zeigten, dass die reibungsmindernde Wirkung von anorganischen Fullerenen weniger auf einer Kugellager-Wirkung der Partikel, sondern vielmehr auf der Ausbildung eines dünnen WS_2 -Films auf den reibenden Oberflächen beruht [12,86]. Eine vergleichende Untersuchung von *IF*- WS_2 und größeren *2H*- WS_2 -Plättchen führte zu dem Ergebnis, dass der durch anorganische Fullerene gebildete Schmierfilm die Oberflächen der reibenden Körper gleichmäßiger bedeckt [87]. Der WS_2 -Transferfilm ist zudem lastabhängig, wenn eine kritische Last überschritten wird, versagt die Schmierwirkung [7].

Die Bildung des WS_2 -Tribofilms kann mit einem einfachen Modell erklärt werden, welches in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Wenn anorganische Fullerene in den Kontaktbereich zweier reibender Körper gelangen, kommt es bei ausreichendem Druck zu einem Aufbrechen der Partikel und zu einem Abscheren äußerer Materiallagen. Diese WS_2 -Schichten haften an den Oberflächen der reibenden Körper und ermöglichen so ein reibungsarmes Gleiten der zwei Oberflächen gegeneinander, bis die Oxidation des im Allgemeinen aus mehreren Materiallagen bestehenden Transferfilms einsetzt [5,88]. Wie rasch äußere WS_2 -Lagen dabei in einem tribologischen Kontakt abscheren, hängt nicht nur von der aufgebrachten Last, sondern auch vom Material der reibenden Körper ab. So kommt es bei keramischen Materialien im Vergleich zu Stahl deutlich schneller zu einem Aufbrechen der WS_2 -Partikel unter tribologischer Belastung [89]. Die reibungsmindernde Wirkung von fullerenartigen Partikeln aus Molybdändisulfid kann mit der Bildung eines ähnlichen Transferfilms erklärt werden [90], während Kohlenstoffnanoröhrchen unter dem Einfluss einer Scherkraft keinen schichtartigen, sondern einen amorphen Tribofilm formen [91].

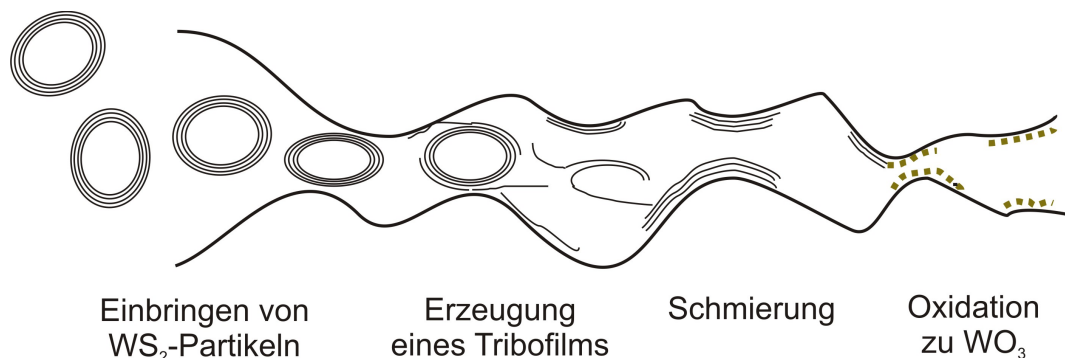


Abbildung 2.5: Modell zum Verhalten von WS_2 -Partikeln in einem tribologischen Kontakt: Durch den ausgeübten Druck der zwei reibenden Oberflächen kommt es zu einem Abscheren äußerer Wolframdisulfidlagen. Die WS_2 -Schichten haften an den Oberflächen der reibenden Körper und bilden einen die Reibung mindernden Tribofilm, ehe es schließlich zu einer Oxidation des Wolframdisulfids kommt (nach Stefan Csillag, Universität Stockholm [64]).

Bei in Schmierölen dispergierten WS_2 -Partikeln liegen in der Regel Agglomerate aus mehreren WS_2 -Partikeln vor, deren Größe durch eine längere Mischungsdauer verringert werden kann. Es zeigt sich eine verbesserte Schmierwirkung und eine geringere Streuung der Messwerte bei kleineren Agglomeratgrößen [92,93]. Wichtig ist zudem, dass die Schmierstoffpartikel rasch in die direkte Reibzone zwischen die reibenden Oberflächen gelangen, um eine längere Einlaufphase zu verhindern. In Reibversuchen mit leichten zusätzlichen Vibrationen der Gegenkörper zeigen WS_2 -Partikel so eine besonders gute Wirkung [94].

Fullerenartige WS_2 -Partikel wurden in Öl dispergiert ebenfalls schon zur Imprägnierung von porösen Metallen wie Bronze, Eisen und Eisen-Nickel-Kompositen verwendet [4,8,95]. In den tribologischen Versuchen wurde eine reibungsmindernde Wirkung der Partikel beobachtet,

wobei diese auch bei hohen Lasten intakt blieben. Statt mit einem Abscheren äußerer Partikelagen und der Bildung eines WS_2 -Schmierfilms auf den Oberflächen der reibenden Körper, wird die Wirkung des Wolframdisulfids hier mit einem sogenannten „Third-Body-Modell“ erklärt [4,8].

Aufgrund ihrer geringen Partikelgröße ist es außerdem möglich, anorganische Fullereine auch in dünne Schichten einzubauen, um das tribologische Verhalten dieser Schichten zu verbessern. Mit einem elektrochemischen Verfahren wurden so fullerenartige WS_2 -Partikel in Nickel-Phosphor-Schichten auf Stahlsubstraten eingebettet. Verglichen mit reinen Ni-P-Schichten oder Ni-P-Schichten mit inkorporierten $2H$ - WS_2 -Plättchen oder Graphiteinschlüssen, zeigen die fullerenhaltigen Kompositschichten den niedrigsten Reibkoeffizienten und den geringsten Verschleiß unter tribologischer Belastung [9]. Ähnliche Ni-P-Schichten mit eingebetteten Fullerenen wurden ebenfalls bereits zur Beschichtung von dünnen Drähten verwendet, für die als eine mögliche Anwendung die Verwendung im medizinischen Bereich, wie z. B. als selbstschmierender Zahnspangendraht, vorgeschlagen wird [10,96]. Auch in eine Kobaltmatrix konnten IF - WS_2 -Partikel elektrochemisch eingebettet werden [97].

Kompositschichten mit fullerenartigen WS_2 -Partikeln und einer Polymermatrix wurden ebenfalls schon präpariert. Als Matrixmaterialien wurden dabei Epoxidharz und Polyacetal (Delrin) [98] sowie Polyetheretherketon (PEEK) [99] verwendet. In allen drei Polymeren führen wenige Gewichtsprozent Wolframdisulfid zu einer messbaren Verbesserung des tribologischen Verhaltens. Auch in Polypropylenschichten können IF - WS_2 -Partikel eingebettet werden, was zu einer Verbesserung des Kristallisationsverhaltens und der thermischen Stabilität der Schichten führt [30].

Während die Einbettung von vorgefertigten fullerenartigen WS_2 -Partikeln in ausreichender Menge und guter Verteilung mittels dieser chemischen Verfahren in dünne Schichten grundsätzlich funktioniert und zu einer Verbesserung des tribologischen Verhaltens der Schichten führt, scheint dies mit gewöhnlichen PVD- oder CVD-Verfahren dagegen noch Schwierigkeiten zu bereiten. Auch über eine Einbettung von fullerenartigen Wolframdisulfid-Partikeln in Sol-Gel-Schichten wurde bisher in der Literatur nicht berichtet.

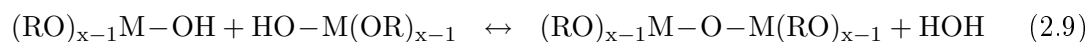
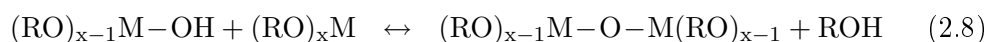
2.3 Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren ist ein naßchemisches Verfahren zur Herstellung keramischer sowie hybrider organisch-anorganischer Materialien. Über einen Sol-Gel-Prozess können sowohl dünne Schichten, als auch kleine Partikel und Fasern, Aerogele und Xerogele sowie monolithische Materialien hergestellt werden. Der Name des Verfahrens beschreibt die zwei typischen Stufen, die jedes Produkt durchläuft: Zuerst wird ein Sol hergestellt, welches aus in einer Flüssigkeit fein dispergierten kolloidalen Partikeln von etwa 1 nm bis 100 nm Größe oder aus dispergierten Oligomeren, d. h. verzweigten Makromolekülen, besteht. Dabei wird für die Erzeugung des Sols in der Regel ein Präkursor verwendet, der auf in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gelösten Metallalkoxiden oder -salzen beruht [15,100].

Im Sol kommt es aufgrund von Hydrolyse zur Ausbildung von Alkylgruppen:



Diese ermöglichen Kondensationsreaktionen, bei denen Metall-Sauerstoff-Metall-Bindungen (M-O-M) entstehen:



In Folge der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen kommt es zu einem Wachstum der Partikel und zu einer verstärkten Polymerisierung, bis sich schließlich ein festes Netzwerk innerhalb der flüssigen Phase geformt hat, welches als Gel bezeichnet wird [100]. Durch Verdampfen des Lösungsmittels entsteht aus dem Gel ein poröses Xerogel, welches durch Tempern in eine feste und kompakte Form überführt werden kann. In Abbildung 2.6 sind diese Schritte dargestellt.

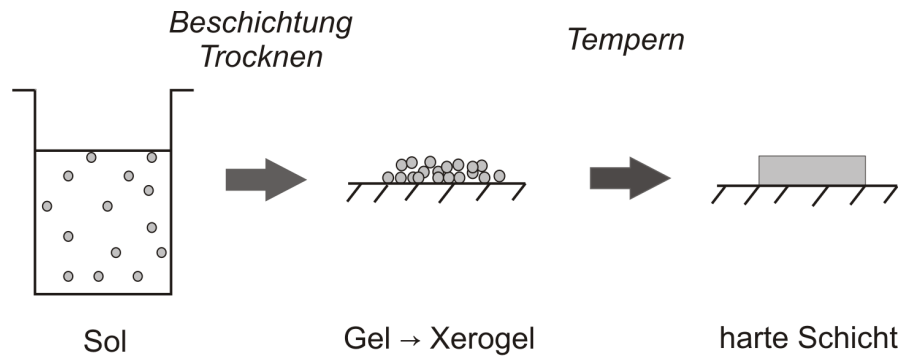


Abbildung 2.6: Herstellung dünner Schichten mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens

Die einzelnen Schritte des Sol-Gel-Prozesses werden durch viele Parameter beeinflusst. Wichtige Faktoren sind die Konzentrationen der Komponenten im Sol, die bestimmend für die Viskosität des Sols sind [101], die Art des Lösungsmittels, die Elektronegativität des Metalls und die Größe der Alkylgruppe, der pH-Wert sowie Temperatur und Druck [100]. So kann z. B. über eine Modifikation des pH-Wertes beeinflusst werden, ob sich ein fein verästelttes Gel ausbildet oder Partikel aus dem Sol ausfallen [15]. Zu den Vorteilen des Sol-Gel-Prozesses gehört, dass im Gegensatz zu CVD- oder PVD-Prozessen keine aufwändige Vakuumsapparatur erforderlich ist. Durch die Präparation aus einer flüssigen Phase können zudem kleine, dispergierte Partikel in eine Schicht inkorporiert werden. Allerdings ist nicht jedes Material über einen Sol-Gel-Prozess herstellbar. Die Fülle der Einflussfaktoren erfordert außerdem eine genaue Kenntnis der ablaufenden chemischen Prozesse, ermöglicht aber auch die Steuerung bestimmter Schichteigenschaften, wie z. B. der Porosität.

2.3.1 Präparation dünner Schichten

Die Abscheidung dünner Schichten auf einem Substrat ist mit Hilfe mehrerer Beschichtungsverfahren möglich, deren Wahl hauptsächlich von der Geometrie des Substrates bestimmt wird. Dabei wird das Substrat üblicherweise mit dem flüssigen Sol beschichtet. Aufgrund der einsetzenden Verdunstung des Lösungsmittels kommt es dabei zu einer starken Erhöhung der Partikelkonzentration, was als Auslöser für die Ausbildung von Bindungen der Partikel untereinander und die Entstehung eines Gels wirkt.

Die am häufigsten verwendeten Abscheidemethoden sind die Tauchbeschichtung (engl. dip-coating), die auch für die in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme angewendet wurde, und die Schleuderbeschichtung (engl. spin-coating). Bei der Tauchbeschichtung wird das gründlich gereinigte Substrat in das Sol für eine definierte Zeit eingetaucht und dann mit einer konstanten Geschwindigkeit herausgezogen. Die Dicke des auf dem Substrat anhaftenden Flüssigkeitsfilms wird bestimmt durch das sich einstellende Gleichgewicht aus der Haftkraft und der Gravitationskraft, die zu einem Abtropfen der Flüssigkeit führt. Entscheidend sind hierbei die Dichte ρ und die Viskosität η des Sols sowie die Ziehgeschwindigkeit u_0 . Die starke Verdunstung des Lösungsmittels führt in der Regel zu einem Zusammenbrechen des sich ausbildenden Gels und der Entstehung einer festen Schicht, die jedoch häufig noch porös ist und Reste des Lösungs-

mittels enthält und erst durch eine Wärmebehandlung in ihre endgültige, feste Phase überführt wird [15]. In Abbildung 2.7 ist die Ausbildung der Schicht während eines Tauchbeschichtungsvorgangs dargestellt.

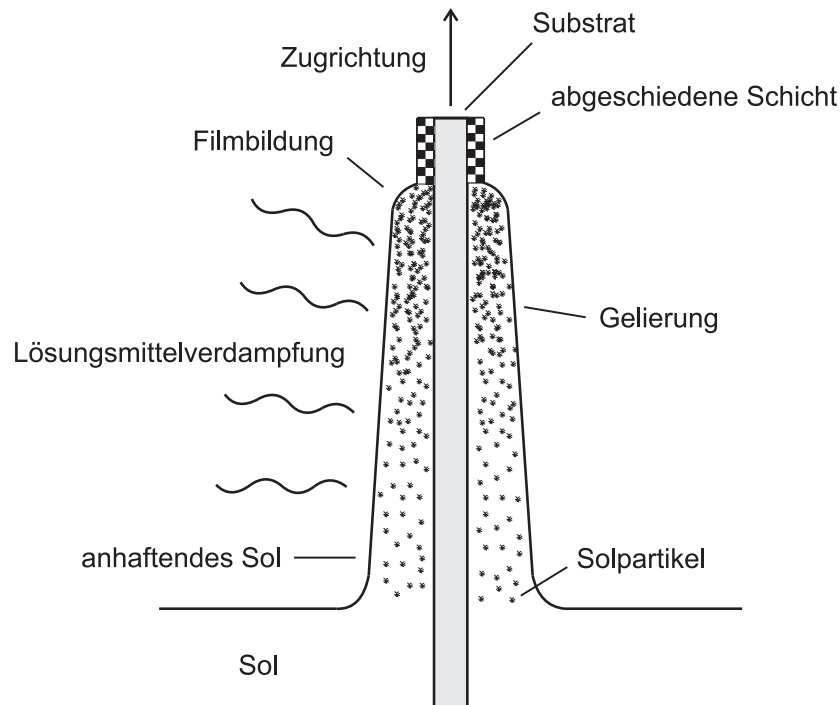


Abbildung 2.7: Entstehung einer festen Schicht auf dem Substrat nach einer Tauchbeschichtung (aus [102] nach [15]).

Während bei der Tauchbeschichtung alle Seiten eines Substrates beschichtet werden, erfolgt mit der Schleuderbeschichtung die Beschichtung einer Seite eines möglichst glatten und rotationssymmetrischen Substrates. Dabei wird in die Mitte des auf einem rotierenden Teller befestigten Substrates ein Tropfen des flüssigen Sols gegeben. Durch die Zentrifugalkraft bildet sich bei richtiger Einstellung der Parameter ein gleichmäßiger Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat, dessen Dicke von der Rotationsgeschwindigkeit, der Rotationsdauer, der Viskosität des Sols und der Verdunstungsrate des Lösungsmittels bestimmt wird [15]. Weitere Möglichkeiten der Schichtabscheidung sind die Sprühbeschichtung oder das Drucken.

2.3.2 Schichten aus Aluminiumoxid

Ein typisches Schichtmaterial für die Präparation mittels eines Sol-Gel-Prozesses ist Aluminiumoxid. Dabei können für die Herstellung verschiedene Arten von Solen eingesetzt werden. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung eines sogenannten Yoldas-Sols aus hydrolysiertem Aluminiumsecbutoxid [15], eine weitere in der Verwendung eines wässrigen Böhmitpuls, welches z. B. durch die Redispergation kommerziell erhältlichen Böhmitpulvers präpariert werden kann, wie es auch für die in dieser Arbeit untersuchten Schichten der Fall war. Damit sich nach der Beschichtung aus einem solchen Sol das Böhmit in Aluminiumoxid umwandelt, ist eine Wärmebehandlung von mehreren hundert Grad Celsius erforderlich.

Während der Temperung der Schichten entstehen aus dem Böhmit, welches die Strukturformel $\text{AlO}(\text{OH})$ besitzt und eine geschichtete Struktur aufweist, in welcher die Aluminiumatome von sechs Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten AlO_6 -Oktaeders umgeben sind [103], ver-

schiedene Aluminiumoxidphasen. Zuerst erfolgt dabei in der Regel die Bildung von kubischem γ - Al_2O_3 [104], welches sich über die δ - und θ -Phase schließlich zu α -Aluminiumoxid, d. h. Korund, umwandelt [105–108]. In Abbildung 2.8 ist die Ausbildung der Aluminiumoxidphasen in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung dargestellt. Neben der Temperatur spielt auch die Dauer der Wärmebehandlung eine wichtige Rolle.

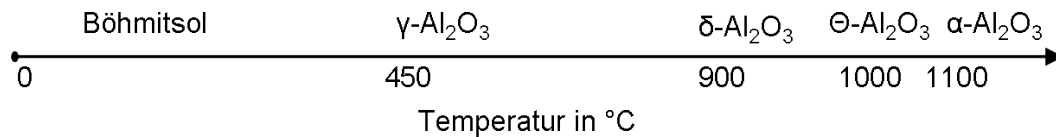


Abbildung 2.8: *Entwicklung der Al_2O_3 -Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur: Ausgehend von einem Böhmitsol werden mit steigender Temperatur nacheinander verschiedene Übergangs-aluminiumoxide gebildet, ehe schließlich α - Al_2O_3 (Korund) entsteht (modifiziert nach [109]).*

Wird kein Böhmitsol, sondern ein anderes Ausgangssol verwendet, welches z. B. über einen modifizierten Yoldas-Prozess hergestellt wurde, so bilden sich zunächst andere Al_2O_3 -Übergangsphasen. Bei genügend hoher Temperatur entsteht als Endphase jedoch ebenfalls Korund [109–111].

Die Art der gebildeten Aluminiumoxidphase hat einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Schicht. Generell erhöhen sich Härte und E-Modul mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung [112]. Aufgrund einer geringeren Dichte oder höheren Porosität erreicht bei Sol-Gel-Schichten auch die Korundphase jedoch häufig nicht die aus der Literatur bekannte hohe Härte von gesintertem Korund.

Typische Anwendungen von Aluminiumoxidschichten sind z. B. der Schutz von metallischen Substraten vor Verschleiß [113–115] und die Verwendung als thermische oder Korrosionsschutzschichten [116], wobei zum Beispiel der Verschleiß- und Korrosionsschutz auch kombiniert werden können [117]. Ein Problem stellt häufig die Bildung von Rissen in der Schicht während der Temperung [116, 118] und die geringe Schichtdicke dar, die zumeist unter $1\ \mu\text{m}$ liegt. Ein mehrfaches Beschichten des Substrates [119] oder Inkorporation von Korundpartikeln [115, 120] können die Präparation dickerer, rissfreier Schichten verbessern. Auch die Zugabe von die Viskosität des Sols modifizierenden Substanzen, wie beispielsweise PEG, kann die Qualität der Schichtausbildung verbessern, beeinflusst unter Umständen jedoch auch das tribologische Verhalten der Schicht [121].

Neben der Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens kann die Präparation von Aluminiumoxidschichten auch über einen CVD-Prozess [16], durch Sputtern [122, 123] oder mittels thermischem Spritzen [124] erfolgen.

2.3.3 Schichten aus organisch modifiziertem Siliziumoxid

Mit der Präparation von Siliziumoxidgele begann in der Mitte des 19. Jahrhunderts die Verwendung des Sol-Gel-Verfahrens in der Chemie [125]. Bis heute stellen Siliziumoxidschichten, insbesondere für optische Anwendungen, eines der wichtigsten Sol-Gel-Produkte dar. Bei der Präparation dieser Schichten werden häufig Kieselsäureester, wie beispielsweise Tetraethylorthosilikat (TEOS), für die Herstellung des Präkursors eingesetzt [15]. Während SiO_2 -Schichten so zwar sehr homogen und mit geringer Rauheit präpariert werden können, sind sie andererseits häufig relativ dünn und spröde. Durch den Einschluss organischer Bestandteile in das Si-O-Netzwerk können diese Eigenschaften deutlich verbessert werden [15, 126]. Zwar verringern sich so der E-Modul und die Härte der Schichten, doch sind die organisch modifizierten Schichten zumeist sehr viel duktiler als rein keramische Schichten und es können höhere Schichtdicken

erreicht werden. Für die Bezeichnung solcher hybriden organisch-anorganischen Schichten aus organisch modifiziertem Siliziumoxid werden häufig die Begriffe *Ormosil* (von engl. organically modified silicate bzw. silica) oder *Ormocer* (von engl. organically modified ceramic) verwendet [127].

Für die Präparation von Ormosilschichten kann von einer Reihe unterschiedlicher Materialien, insbesondere verschiedener Silane, ausgegangen werden. Deren chemische Struktur und Konzentration im Sol sind entscheidend für das spätere mechanische Verhalten der Sol-Gel-Schichten [128–130]. Die Temperung der Ormosilschichten findet normalerweise bei deutlich geringeren Temperaturen als bei keramischen Schichten, nämlich von etwa 100 °C bis hin zu wenigen hundert Grad Celcius statt. Dabei nehmen die Zahl der Bindungen und der Grad der Vernetzung in der Schicht im Allgemeinen mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung zu, was in der Regel auch zu einer Steigerung des E-Moduls und der Härte der Schichten führt [131]. Im Vergleich zu Polymeren sind die Schichten so üblicherweise deutlich härter [127]. Der Reibkoeffizient von Ormosilschichten hängt sehr stark von der exakten Zusammensetzung ab und kann durch die organischen Bestandteile sowohl deutlich geringer als bei reinen SiO₂-Schichten sein [132], aber auch vergleichsweise hoch [133].

In dieser Arbeit wird für die Präparation der Schichten mit einer organisch modifizierten Siliziumoxidmatrix ein Silan, nämlich 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (kurz Glymo genannt) verwendet, dessen Strukturformel in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Glymo besitzt drei funktionelle Gruppen sowie einen Epoxidring. Zusätzlich werden in die untersuchten Schichten

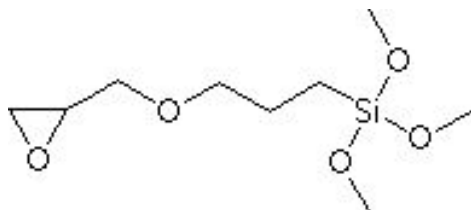


Abbildung 2.9: Strukturformel von 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Glymo) [134]

Nanopartikel aus Siliziumoxid eingebracht, um den E-Modul und die Härte der Schichten zu erhöhen. Der Einsatz solcher keramischen Füllpartikel aus beispielsweise SiO₂ oder Al₂O₃ stellt eine häufig verwendete Methode dar, um Ormosilschichten mechanisch zu verstärken [135, 136]. Auf der Oberfläche der kolloidalen, amorphen SiO₂-Partikel befindliche OH-Gruppen können dabei mit dem verwendeten Silan reagieren und so für eine gute Einbindung der Partikel in die Schichtmatrix sorgen [29].

Eine typische Anwendung für Ormosilschichten ist die Verwendung als Kratzschuttschichten auf beispielsweise Glas- oder Polymersubstraten [135–137]. Auch als Erosionsschuttschichten [138] oder Korrosionsschuttschichten [139] werden sie eingesetzt. Weiterhin können Schichten aus organisch modifiziertem Siliziumoxid auch mit einer hydrophilen oder hydrophoben oder schmutzabweisenden Wirkung präpariert werden [140]. Schließlich werden Ormosilschichten auch für Sensoren oder als katalytische Schichten vorgeschlagen [141].

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird das experimentelle Vorgehen bei der Präparation der Sol-Gel-Schichten und der darauffolgenden Untersuchung ihrer Struktur, ihrer mechanischen und tribologischen Eigenschaften beschrieben.

3.1 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten dünnen Schichten werden mit Hilfe eines Sol-Gel-Verfahrens hergestellt. Dabei werden zwei unterschiedliche Schichtsysteme präpariert: Zum Einen Schichten bestehend aus einer Matrix aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und darin eingebetteten Wolframdisulfid-Partikeln, zum Anderen Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid (Ormosil) und WS_2 -Partikeln. Neben den Kompositschichten werden als Referenzproben jeweils auch undotierte Schichten ohne WS_2 hergestellt.

3.1.1 Dispergierung von WS_2 -Partikeln

Die verwendeten anorganischen fullerenartigen Wolframdisulfidpartikel stammen von der Firma NanoMaterials Ltd. aus Israel und werden als trockenes Pulver geliefert. Laut Herstellerangabe beträgt die Dichte des Wolframdisulfids $7,0 \text{ g/cm}^3$ und die typische Größe der fullerenartigen Einzelpartikel liegt bei 80 nm bis 220 nm. Die Partikel sind jedoch aufgrund des Produktionsprozesses teilweise zusammengewachsen (aggregiert) und agglomeriert und bilden so Sekundärpartikel mit bis zu einigen Mikrometern Durchmesser. Wird das WS_2 -Pulver in Wasser, Ethanol oder ein wässriges Sol gegeben, so kommt es aufgrund der hohen Masse der Partikel zu einem raschen, nahezu vollständigen Ausfall des Wolframdisulfids. Die WS_2 -Partikel müssen daher vor einer Verwendung im Sol-Gel-Prozess deagglomeriert werden und als Einzelpartikel bzw. kleinere Agglomerate im Sol stabilisiert werden.

Aus diesem Grund werden einige Vorversuche zur Deagglomeration der Partikel unternommen:

- *Behandlung mit Ultraschall:* WS_2 -Pulver wird im Verhältnis 1:10 in destilliertes Wasser oder Ethanol (J. T. Baker) gegeben und mit Hilfe einer Ultraschall-Sonotrode (BANDELIN SONOPLUS HD 2200, ca. 120 W) mehrere Minuten lang mit Ultraschall behandelt, um Sekundärpartikel aufzubrechen und um eine gute Durchmischung zu erreichen. Dies führt kurzzeitig zu einer guten Suspension der WS_2 -Partikel in der Flüssigkeit, sehr rasch fällt nach dem Ende der Ultraschallbehandlung der Großteil des Pulvers wieder aus. Wird das WS_2 -Pulver in ein Aluminiumhydroxidsol gegeben, wie es für die Präparation von Aluminiumoxidschichten verwendet wird (siehe 3.1.2), verläuft die Sedimentation etwas langsamer und kleinere Partikel verbleiben in der Suspension. Das meiste WS_2 fällt aber wiederum aus.

- *Mahlen mit einer Planetenkugelmühle:* Mit etwa Wasser oder Ethanol versetzt wird WS_2 -Pulver in einer Planetenkugelmühle (Fritsch planetary micro mill pulverisette) - unter Verwendung von ZrO_2 -Kugeln mit 0,5 mm Durchmesser und teilweise mit 0,5 Gew.-% Zitronensäure versetzt - gemahlen. Dies verbessert die spätere Suspension des Wolframdisulfids in Wasser oder Alkohol jedoch nicht signifikant.
- *Verwendung eines Dispergators und von Ultraschall:* Zwei verschiedene Dispergatoren werden getestet, um WS_2 -haltige Suspensionen chemisch zu stabilisieren: Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, Sigma-Aldrich), ein kationisches Tensid, welches z. B. zur Dispersion von Kohlenstoff-Nanoröhrchen verwendet wird [142], und Pretocotol KLC 50 (BASF). Zusätzlich erfolgt eine Behandlung der Suspensionen mit einer Ultraschall-Sonotrode (wie oben beschrieben). Beide Dispergatoren führen deutlich sichtbar zu einer Verbesserung der Suspension der WS_2 -Partikel in Wasser oder in einem wässrigen, leicht sauren Aluminiumhydroxidsol und reduzieren die Sedimentation des WS_2 deutlich. Die Zugabe von CTAB (im Verhältnis von etwa 1:500 bezogen auf das WS_2) zeigt dabei die stärkere Wirkung. In Abbildung 3.1 ist die Strukturformel des verwendeten CTAB dargestellt.

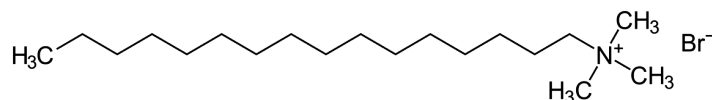


Abbildung 3.1: Strukturformel des verwendeten Dispergators Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) [143]. Aufgrund seiner unpolaren Kohlenstoffkette und der polaren Endgruppe kann es zur Stabilisierung von Nanopartikeln in wässrigen Suspensionen verwendet werden.

Eine Messung des Zeta-Potentials (ähnlich wie in [144] beschrieben) von mit CTAB versetzten Suspensionen von WS_2 -Partikeln in Wasser und in einem Aluminiumhydroxidsol bestätigt den optischen Eindruck einer besseren Suspension. Bei Titration mit 1-molarer HCL-Säure bleibt das Potential über einen relativ weiten pH-Bereich positiv und damit die Suspension stabil. Abbildung 3.2 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung für ein WS_2 -haltiges Aluminiumhydroxidsol, welches zur Herstellung der später untersuchten Kompositschichten verwendet wird.

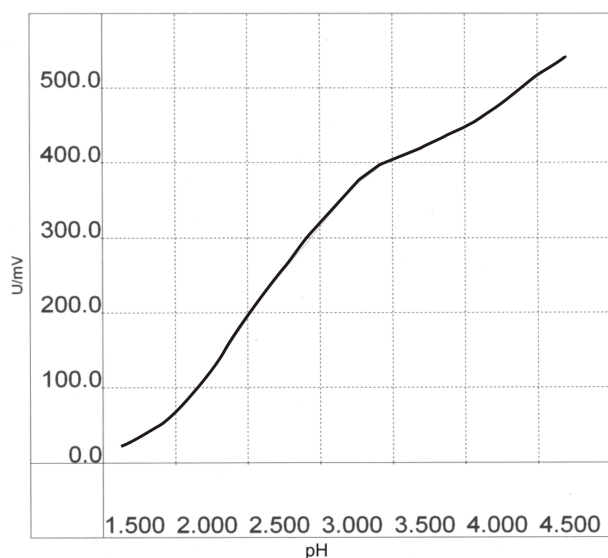


Abbildung 3.2: Zeta-Potential einer Suspension von fullerenartigem WS_2 in einem Aluminiumhydroxidsol bei Titration mit HCL-Säure (Anfangs-pH: 4,7). Die Suspension wurde durch Zugabe von CTAB stabilisiert.

Da sich CTAB somit als ein geeigneter Dispergator herausstellt, wird vor der Herstellung von WS_2 -haltigen Kompositschichten, das WS_2 -Pulver damit behandelt. Hierbei wird zu mit Wasser vermishtem WS_2 -Pulver ca. 1 Gew.-% CTAB hinzugegeben, alles mit Ultraschall behandelt und dann das Pulver eingetrocknet. Teilweise wird das WS_2 -Pulver zusätzlich vorher mit einer Rührwerkskugelmühle (Attritor MOLINEX von Netzsch) gemahlen. Das so behandelte Wolframdisulfid kann dann zum jeweiligen Sol hinzugegeben werden.

3.1.2 Aluminiumoxidschichten

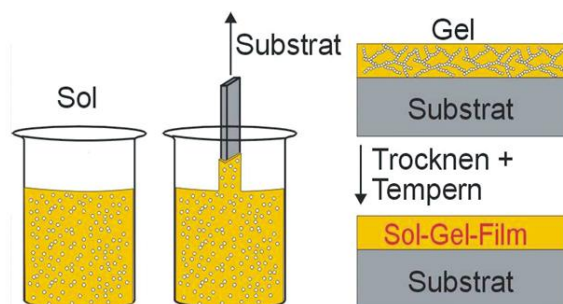
Für diese Arbeit werden Kompositschichten aus Aluminiumoxid mit unterschiedlichem Wolframdisulfidgehalt sowie als Referenzproben auch reine Aluminiumoxidschichten hergestellt. Die Präparation der Al_2O_3 -Schichten beginnt jeweils mit dem Ansetzen eines Sols, welches durch Redispersieren von kommerziell erhältlichem Böhmit-Pulver (Disperal P2 von Sasol) in Wasser entsteht. Die Partikelgröße des Aluminiumhydroxids (Al-O-OH) im Sol beträgt 25 nm bei einem Massenverhältnis von Aluminiumhydroxid zu Wasser von 1:10. Das Böhmit-Pulver enthält herstellungsbedingt geringe Mengen an HNO_3 , so dass ein leicht saures Sol mit einem pH-Wert von 5 entsteht. Der pH-Wert wird gegebenenfalls durch Zugabe weiterer Salpetersäure stabilisiert.

Zur Herstellung von Kompositschichten wird zum Sol das Wolframdisulfidpulver hinzugegeben, wobei der Gewichtsanteil des WS_2 am Feststoffgehalt im Sol bei den verschiedenen Probenreihen von 10 % bis 66 % variiert wird. In etwa der Hälfte der Fälle wird das WS_2 -Pulver zuvor mit CTAB behandelt, um eine bessere Dispersion im Sol zu erreichen. Das Sol wird dann mehrere Minuten mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode durchmischt (BANDELIN SONOPLUS HD 2200).

Als Substrate werden hauptsächlich $2,5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$ große Bleche aus Edelstahl verwendet (Werkstoff-Nr. 1.4571, X6CrNiMoTi17-12-2), die zuvor maschinell geläppt wurden, um eine gleichmäßig raue Oberfläche zu erhalten. Zudem werden auch einige andere Substrate beschichtet: Kieselglas, Korundplättchen (99 % Korund 710 von Reichelt), ungeläppter Edelstahl sowie handgeläppter und damit deutlich rauerer Edelstahl. Die Substrate werden mit Aceton und Propanol gereinigt und dann tauchbeschichtet, wobei sie nach einer Eintauchzeit von 10 s mit einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm/min aus dem Sol herausgezogen werden. Danach werden die Proben kurz an Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Einige Proben werden mehrfach beschichtet, wobei vor den weiteren Beschichtungen eine zusätzliche 30-minütige Trocknungsphase im Ofen bei ca. 250 °C stattfindet. Der letzte Schritt im Sol-Gel-Prozess ist die Temperung der Proben in einem Rohrofen bei 900 °C im Vakuum (bei einem Druck von ca. 0,1 Pa) für bis zu 2 h. Um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung der Al_2O_3 -Phase untersuchen zu können, werden einige Proben auch bei 600 °C und 1100 °C getempert.

Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Ablauf der Präparation der Sol-Gel-Schichten. Eine

Abbildung 3.3: Schematischer Ablauf des für die Präparation der Schichten verwendeten Sol-Gel-Verfahrens: Nach dem Herstellen des Sols werden die Substrate tauchbeschichtet, an Luft getrocknet und schließlich im Ofen getempert, um eine feste Schicht zu erhalten (nach [145]).



Übersicht über die insgesamt untersuchten Aluminiumoxidschichten wird in Abschnitt 4.1.1 gegeben.

3.1.3 Organisch modifizierte Siliziumoxidschichten

Für die Herstellung der organisch modifizierten Siliziumoxidschichten (Ormosilschichten) wird ein Präkursor bestehend aus 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Glymo, von Sigma-Aldrich), kolloidalem Siliziumoxid (LUDOX 34 Gew.-%, Sigma-Aldrich), Wasser und Ethanol (J.T. Baker) mit dem molaren Verhältnis 0,3:1:6,5:1 angesetzt, dessen pH-Wert mit Hilfe von HNO_3 bei 4 eingestellt wird. Das kolloidale Siliziumoxid besteht aus 20 nm bis 30 nm großen Nanopartikeln [62]. Um den Einfluss der SiO_2 -Partikel auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten untersuchen zu können, wird für einige Schichten auch ein Sol hergestellt, welches keine dieser sogenannten Ludox-Partikel enthält, sondern nur auf in Alkohol und Wasser gelöstem Glymo basiert. Bei den meisten Proben wird zum Sol noch Ethylendiamin (ED, J. T. Baker) hinzugegeben, welches die Polymerisation in den entstehenden Schichten fördern soll. Für die Präparation von Kompositschichten wird nun mit CTAB versetztes Wolframdisulfidpulver zum Sol hinzugegeben. Mehrere Minuten Behandlung mit Ultraschall sorgen wieder für eine Deagglomeration und Dispersion der WS_2 -Partikel. Um Schichten mit unterschiedlichem WS_2 -Gehalt zu produzieren, wird das Verhältnis von Wolframdisulfid zu SiO_2 im Sol zwischen 1:2 und 2:1 variiert.

Ebenso wie bei den Aluminiumoxidschichten werden als Substrate hauptsächlich geläppte Edelstahlbleche verwendet. Zusätzlich werden jedoch auch Objektträger aus Glas, Siliziumwafer und Plättchen aus mit Karbonfasern verstärktem Epoxidharz (von der Firma Proplast, Italien) beschichtet. Die Substrate werden tauchbeschichtet mit einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm/min. Die Schichten werden zuerst an Luft bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend im Ofen getempert. Die verwendeten Temperaturen liegen zwischen 140 °C und 400 °C in Luft bei einer Temperdauer von 1 h sowie bei 900 °C und 1000 °C in Vakuum bei einer Temperdauer von 10 min.

Eine Übersicht über die hergestellten Schichten auf Basis von organisch modifiziertem Siliziumoxid wird in Tabelle 4.3 in Abschnitt 4.1.2 gegeben.

3.2 Analytische Verfahren

Die Zusammensetzung der Sol-Gel-Schichten wird mit verschiedenen analytischen Verfahren untersucht. Das Ziel dieser Messungen besteht darin, herauszufinden, wie gezielt die WS_2 -Partikel in die jeweilige Matrix eingebaut werden können (u. a. quantitativ), wie sie in der Kompositschicht vorliegen (aggregiert oder vereinzelt, homogen oder ungleichmäßig verteilt) und ob Matrix und Partikel chemisch miteinander reagieren. Auch die Struktur der Ormosil- bzw. Al_2O_3 -Matrix soll untersucht werden.

3.2.1 Bestimmung der Schichtdicke

Die Dicke der untersuchten Sol-Gel-Schichten wird mit verschiedenen Methoden gemessen: Zum Einen mit Hilfe von Kalottenschliffen, zum Anderen über Stufenhöhenmessungen am Tauchrand der Schicht.

Kalottenschliff

Bei mehreren Aluminiumoxidschichten erfolgt die Messung der Schichtdicke über einen Kalottenschliff. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie an einem beliebigen Punkt auf der Proben-

oberfläche und nicht nur am Rand durchgeführt werden kann. Der Kalottenschliff erfolgt nach DIN EN 1071-2 [146] und wird mit einem CSEM Calotest durchgeführt, wobei eine Keramik-kugel mit einem Radius R von 11,11 mm unter einem Anstellwinkel von 70° verwendet wird. Dadurch werden im Schliffbild zwei konzentrische Kreise erzeugt, die anschließend unter dem Mikroskop unter Verwendung einer optischen Längenmesseinrichtung (Micro Duramat 4000 am Mikroskop Polyvar-Met) vermessen werden. Die Schichtdicke h ergibt sich dann aus dem Durchmesser d des inneren und D des äußeren Kreises:

$$h = \frac{1}{2} \left(\sqrt{4R^2 - d^2} - \sqrt{4R^2 - D^2} \right) \quad (3.1)$$

Die Methode lässt sich nicht mehr anwenden, wenn die Oberflächen von Schicht oder Substrat sehr rau sind im Vergleich zur Schichtdicke. Bei den organisch modifizierten Siliziumoxidschichten kann dieses Verfahren zudem aufgrund der geringen Härte der Schichten nicht verwendet werden.

Stufenhöhenmessung

Die Dicke der Sol-Gel-Schichten kann auch über eine Messung der Stufenhöhe am Tauchrand der Schichten ermittelt werden. Um bei dieser Methode keinen verfälschenden Einfluss des unmittelbaren Randbereichs zu erhalten, z. B. durch eine dort evtl. vorhandene Wulst, wurde bei den für diese Arbeit untersuchten Proben der Wert für die Schichtdicke etwa 2 mm bis 4 mm hinter dem Tauchrand bestimmt. Bei den meisten so vermessenen Proben erfolgte die Messung optisch mit einem Weißlichtinterferenzmikroskop, in einigen Fällen jedoch auch mit einem mechanischen Tastschnittgerät.

Weißlichtinterferenzmikroskopie Die Topographie einer Probenoberfläche kann mit einem Weißlichtinterferenzmikroskop optisch gemessen werden. Dies geschieht, indem in einem konventionellen Mikroskopstrahlengang mittels eines Strahlteilers 50 % des Lichtes auf die Probenoberfläche gelenkt wird, während der andere Teilstrahl unter 90° zur optischen Achse des Mikroskops auf einen Spiegel fällt. Die in beiden Armen dieses Interferometers reflektierten Lichtbündel werden dann wieder überlagert und ergeben bei gleich langen optischen Wegstrecken ein Interferenzbild, welches mit einer CCD-Kamera aufgenommen wird. Durch ein vertikales Verfahren des Mikroskopkopfes kann daraus die Oberflächentopographie der Probe ermittelt werden. Zur Bestimmung einer Stufenhöhe kann aus dem Profil der Oberfläche quer zur Stufe die Stufenhöhe bestimmt werden. Das verwendete Mikroskop ist ein ZygoLOT NewView 5022, welches in vertikaler Richtung bei einer einzelnen Messung eine theoretische Auflösung von mehreren Nanometern besitzt. Bei den hier untersuchten Sol-Gel-Schichten beträgt die tatsächliche Messunsicherheit für die Schichtdicke aufgrund der Rauheit von Proben- und Substratoberfläche bis zu $0,1 \mu\text{m}$. Die Weißlichtinterferenzmikroskopie hat den Vorteil, dass sie völlig zerstörungsfrei und schnell ist. Bei Proben, die das Licht stark absorbieren oder aufgrund ihrer hohen Rauheit sehr diffus streuen, kann dieses Verfahren jedoch nicht mehr angewendet werden.

Mechanischer Tastschnitt Die Schichtdicke einiger Proben wird auch mit einem mechanischen Tastschnittgerät gemessen. Bei diesem Verfahren wird eine dünne Diamantnadel im Vollkontakt über die Probenoberfläche geführt und dabei das Oberflächenprofil aufgezeichnet. Als Profilometer wird ein Ambios XP2 verwendet, wobei in Anlehnung an DIN EN 1071-1 verfahren wird [147]. Die Last auf die Nadel mit Radius $5 \mu\text{m}$ wird möglichst niedrig gewählt, um die Schichten nicht zu beschädigen und beträgt hier $0,1 \text{ mg}$ bei einer Verfahrensgeschwindigkeit

der Nadel von 0,3 mm/s und einer Messstrecke von 4 mm. Es erfolgen auf jeder Probe fünf Messungen an verschiedenen Stellen der Schicht, jeweils mit einigen Millimetern Abstand zum Tauchrand, aus denen dann der Mittelwert bestimmt wird.

3.2.2 Strukturbestimmung mit Röntgenbeugung (XRD)

Die Kristallstruktur der Sol-Gel-Schichten wird mit Hilfe von Röntgenbeugungsmessungen (XRD) untersucht. Mit diesen Messungen lässt sich zum Einen die Kristallstruktur der Matrix ermitteln, d. h. entweder die Struktur der Ormosilmatrix oder die Phase des Al_2O_3 , und zum Anderen, ob in den Kompositschichten noch hexagonales WS_2 vorhanden ist oder ob es während der Probenpräparation umgewandelt wurde. Das Verfahren beruht darauf, dass die Intensität eines an den verschiedenen Kristallgitterebenen der Probe gebeugten Röntgenstrahles winkeldispersiv gemessen wird. In Abhängigkeit von der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung und des Abstands d der parallelen Gitter ergeben im untersuchten Kristall ergibt sich nach der Bragg-Gleichung eine konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlung für charakteristische Winkel Θ :

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta) \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnet Θ den Winkel zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und dem Lot auf die Gitterebenen im Kristall und n die Ordnung des Interferenzmaximums. Gemessen wird im Allgemeinen der Winkel 2Θ . Die daraus bestimmten Gitterabstände dienen zur Phasenidentifizierung im Vergleich mit einer Referenzdatenbank (Datenbasis: ICDD PDF-2 Database Sets 1-43, 1993).

Das verwendete Gerät ist ein Röntgen-Diffraktometer Seifert XRD 7 mit Cu-Feinfokus-Röhre SLF 60 und einem Szintillationsdetektor. Da hier dünne Schichten untersucht werden, erfolgen die Messungen unter streifendem Einfall (GI-XRD) unter einem Winkel α von $2,5^\circ$. Damit wird insbesondere der oberflächennahe Bereich der Probe bis ca. $1 \mu\text{m}$ Tiefe angeregt, der Einfluss des Substrates auf das Ergebniss wird also bei dieser Messgeometrie verringert. Die Größe des untersuchten Bereiches beträgt $18 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$. Verglichen mit anderen analytischen Verfahren, wie z. B. EDX (siehe Abschnitt 3.2.4), wird über einen verhältnismäßig großen Probenbereich gemittelt, so dass kleinere Inhomogenitäten der Kompositschichten das Messergebnis nicht verfälschen.

Zusätzlich zur Untersuchung der Kompositschichten erfolgt auch eine Messung von reinem Wolframdisulfidpulver, bestehend aus anorganischen fullerenartigen Wolframdisulfidpartikeln, welches zuvor zu einer Tablette gepresst wurde, um die Handhabung zu erleichtern. Die Messung des Wolframdisulfidpulvers erfolgt sowohl unter streifendem Einfall wie bei den dünnen Schichten als auch in einer symmetrischen Anordnung, der sogenannten Bragg-Brentano-Geometrie.

3.2.3 Ermittlung des WS_2 -Gehalts

Während der WS_2 -Anteil am Feststoffgehalt des Ausgangssols gut bekannt ist, kann der Anteil von Wolframdisulfid in den resultierenden Kompositschichten durchaus davon abweichen, zum Beispiel aufgrund einer nicht ausreichenden Durchmischung des Sols oder Sedimentation größerer Agglomerate aus WS_2 -Partikeln. Denkbar wäre auch ein geringerer WS_2 -Anteil aufgrund eines ungenügenden Einbaus der WS_2 -Partikel in die Matrix der sich ausbildenden Sol-Gel-Schicht. Deshalb ist es erforderlich, nach abgeschlossener Probenpräparation den WS_2 -Gehalt in den Schichten separat zu messen.

Röntgenfluoreszenz-Messung (XRF)

Der Wolframdisulfidgehalt der Kompositsschichten wird zumeist über Röntgenfluoreszenzmessungen bestimmt. Als Röntgenfluoreszenz-Spektrometer wird dabei ein FISCHERSCOPE X-RAY XDAL mit einer Mikrofokus-Wolframeröhre mit Berylliumfenster und einem Halbleiterdetektor (Silizium-PIN-Halbleiter Diode) verwendet. Die Messung beruht darauf, dass bei der Bestrahlung einer Probenoberfläche mit Cu-K α -Röntgenstrahlung die Atome im bestrahlten Bereich der Probe zur Röntgenfluoreszenz angeregt werden. Hierbei führt die einfallende Röntgenstrahlung dazu, dass kernnahe Elektronen von inneren Schalen der Atome ausreichend Energie aufnehmen, um das Atom zu verlassen. Elektronen von höheren Energieniveaus füllen die entstehenden Lücken, wobei die dann überschüssige Energie in Form von Röntgenstrahlung emittiert wird. Die Röntgenstrahlung wird energiedispersiv gemessen, wobei das aufgenommene Spektrum charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente ist. Die Größe des Messflecks wird durch den Durchmesser des einfallenden Röntgenstrahls bestimmt und liegt bei den Messungen an den Kompositsschichten bei 0,6 mm. Je nach Energie des einfallenden Röntgenstrahls und der Empfindlichkeit des Detektors können verschiedene Elemente unterschiedlich gut nachgewiesen werden. Während mit der verwendeten Apparatur z. B. Wolfram sehr gut gemessen werden kann (siehe Abbildung 3.4), lassen sich Schwefel, Sauerstoff und Silizium sowie Aluminium nicht oder nur schlecht nachweisen.

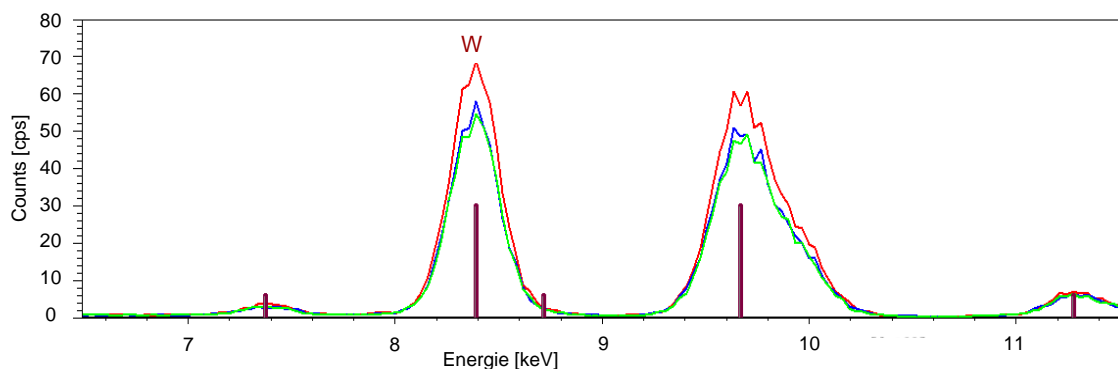


Abbildung 3.4: XRF-Spektren von zur Tablette gepresstem WS₂-Pulver (rot) sowie von zwei Referenzproben bestehend aus 50 Gew.-% WS₂ und 50 Gew.-% SiO₂ (blau und grün). Die dem Wolfram zugehörigen Linien des Spektrums können für die Kalibrierung des XRF-Gerätes verwendet werden.

Bei der Messung einer dünnen Schicht auf einem Substrat, welches aus einem anderen Material besteht, hängt die Intensität des gemessenen Signals der in der Schicht enthaltenen Elemente von der Flächenmasse bzw. Dichte der Schicht und der Schichtdicke ab. Üblicherweise wird eine solche XRF-Messung daher verwendet, um bei einer Schicht mit bekannter Flächenmasse, d. h. in der Regel bei bekannter Zusammensetzung, die Schichtdicke zu ermitteln. Dafür wird das Gerät zuerst mit Referenzproben mit bekannter Flächenmasse und Schichtdicke kalibriert. In dieser Arbeit werden die XRF-Messungen dagegen benutzt, um bei einer Sol-Gel-Schicht mit bekannter Schichtdicke die Flächenmasse des darin befindlichen Wolframs zu ermitteln. Die Kalibrierung des Messgerätes erfolgt hierfür mit Hilfe von in der BAM für diese Arbeit präparierten Referenzproben. Dabei wurden mit einem Siebdruckverfahren Schichten aus SiO₂-Pulver (ACROS silica gel ultra pure 5-15 μ m) oder Korund-Pulver und jeweils entweder 50 % oder 10 % fullerenartiges WS₂-Pulver auf Edelstahlsubstraten hergestellt. Die Schichten wurden gebrannt, so dass die fertigen Referenzproben keine nennenswerten Anteile von Bindern mehr enthalten. Aus der bekannten Fläche der Referenzschichten und der durch Wägung der

Stahlbleche vor und nach Deposition der Schichten ermittelten Masse kann die Flächenmasse der Referenzschichten bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Referenzproben wird das Röntgenfluoreszenzspektrometer auf die zwei Hauptlinien des WS_2 kalibriert (siehe Abbildung 3.4). Aufgrund dieser Kalibration kann dann aus den gemessenen Spektren der Kompositschichten die Flächenmasse des enthaltenen Wolframs ermittelt werden. Der WS_2 -Gehalt der Kompositschicht kann hieraus berechnet werden, wenn man annimmt, dass keine Oxidation oder andere Zersetzung des WS_2 stattgefunden hat. Die hierfür benötigten Schichtdicken werden separat durch eine Stufenhöhenmessung mit dem Weißlichtinterferenzmikroskop ermittelt, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Bei der Berechnung des WS_2 -Anteils in den Kompositschichten aus den gemessenen Wolframflächenmassen werden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Annahmen für die Dichten der in den Kompositschichten enthaltenen Phasen gemacht. Aufgrund dieser Annahmen sowie der Messunsicherheit bei der Bestimmung der Schichtdicke und der W-Flächenmasse, die in letzterem Fall insbesondere durch die Unsicherheit der Kalibrierung entsteht, muss für den ermittelten Wolframgehalt mindestens eine Unsicherheit von 10 % angenommen werden.

Verbindung	Dichte [g/cm^3]
Al_2O_3	3,9
SiO_2 bzw. Ormosil	2,3
WS_2	7,0

Tabelle 3.1: Bei der Bestimmung des WS_2 -Gehalts in den Kompositschichten angenommene Dichten der Einzelphasen

Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Bei einigen Al_2O_3 -Kompositschichten ist der Anteil an Wolframdisulfid so gering, dass eine quantitative Bestimmung des WS_2 -Gehalts mit Hilfe von XRF-Messungen zu ungenau ist. Darum wird bei zwei dieser Kompositschichten sowie einer reinen Al_2O_3 -Schicht als Blindprobe der Wolfram-Gehalt mit Hilfe von Rutherford-Rückstreuung am Forschungszentrum Dresden (zu diesem Zeitpunkt noch Forschungszentrum Rossendorf) gemessen. Bei diesem Verfahren werden einfallende $^4\text{He}^{2+}$ -Ionen mit einer Energie im MeV-Bereich von den Atomen der untersuchten Probe zurückgestreut. Der Energieverlust der gestreuten Ionen hängt dabei von der Masse der Atome in der Probe sowie von der Eindringtiefe ab. Diese Methode liefert so einen Wert für den atomaren Anteil von Wolfram in der untersuchten Kompositschicht, aus dem dann der Gewichtsanteil des WS_2 berechnet werden kann.

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologie und laterale Zusammensetzung mehrerer Sol-Gel-Schichten werden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Dazu wird in der Regel ein Hitachi S-4100 verwendet, nur bei zwei Al_2O_3 -Schichten wird ein Gemini Supra 40 von Zeiss benutzt. Eine spezielle Probenpräparation, wie z. B. das Aufbringen einer zusätzlichen, dünnen leitfähigen Schicht auf die Oberfläche, ist bei den Al_2O_3 -Schichten nicht notwendig, weil schon von den unmodifizierten Schichten sehr klare Aufnahmen gemacht werden können. Auch bei den Ormosilschichten sind trotz leichter Aufladungen noch recht gute Aufnahmen möglich. Die Proben werden daher für die Untersuchung mit dem REM unverändert auf Kohlepad geklebt und dann ins Vakuum eingebracht. Die Energie der Elektronen wird zwischen 5 keV und 20 keV variiert, beträgt aber meistens 10 keV. Die gewählten Vergrößerungen der Aufnahmen reichen von 1.000 bis 100.000. Bei mehreren Proben wird zusätzlich die Energieverteilung der emittierten Röntgenstrahlung, die durch den Elektronenstrahl angeregt wird, an einzelnen Punkten auf der Probenoberfläche gemessen. Dabei wird entweder eine feste Zeitdauer für

die Aufnahme des Spektrums oder eine feste Ereigniszahl gewählt. Je größer die Energie des einfallenden Elektronenstrahls, desto größer ist dabei der Bereich in der Probe, aus dem die detektierte Röntgenstrahlung stammt, die in einem solchen energiedispersiven Röntgenspektrum (EDX-Spektrum) berücksichtigt wird. Bei einer Energie der einfallenden Elektronen von 10 keV beträgt der Durchmesser des untersuchten Volumens etwa $1\text{ }\mu\text{m}$. Die Peaks im EDX-Spektrum sind charakteristisch für die im untersuchten Volumen vorhandenen und durch den Elektronenstrahl angeregten Elemente.

3.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Um die Zusammensetzung der Kompositschichten genauer zu untersuchen, wird eine Analyse jeweils einer Ormosil- und einer Al_2O_3 -Schicht mit dem Transmissionselektronenmikroskop (JEM-2200 FS) in der Fachgruppe V.1 der BAM durchgeführt. Dazu wird die Oberfläche der Schicht mit einer Pt-Schutzschicht bedampft und mit Hilfe eines Fast Ion Beam (FIB) ein Querschnitt der Probe angefertigt (Methode: FIB-Schnitt in situ-lift out). Die Energie der einfallenden Elektronen im TEM beträgt 30.000 keV, die Vergrößerung reicht von 10.000 bis 2.500.000. Ebenso wie beim Rasterelektronenmikroskop werden auch bei den Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop EDX-Spektren aufgenommen.

Eine Ormosilschicht auf einem Siliziumwafer wird zudem beim MFA, Research Institute for Technical Physics and Materials Science, in Budapest, Ungarn, mit einem TEM untersucht. In diesem Fall besteht die Probenpräparation vor der Untersuchung darin, dass zwei Bruchstücke der Probe innerhalb eines Probenhalters aus Titan aufeinander geklebt werden (in der sogenannten „face-to-face“-Konfiguration). Auch hier werden zusätzlich EDS-Analysen durchgeführt.

3.3 Methoden zur mechanischen Charakterisierung

Die mechanischen Eigenschaften von Kompositschichten ergeben sich aus dem Zusammenspiel der Eigenschaften von Matrix und Partikeln. Aus diesem Grund werden die mechanischen Eigenschaften wie die Rauheit, das Schichtversagen sowie Härte und E-Modul von WS_2 -haltigen Sol-Gel-Schichten und von undotierten Al_2O_3 - und Ormosilschichten gemessen und mit einander verglichen.

3.3.1 Messung der Rauheit mit einem mechanischen Taster

Die Rauheit der Oberflächen der Sol-Gel-Schichten sowie der Substrate werden mit einem mechanischen Tastschnittgerät gemessen. Die Messung erfolgt ähnlich wie bei der Bestimmung der Schichtdicke über eine Stufenhöhenmessung mit einem Ambios XP2 Gerät (siehe Abschnitt 3.2.1) in Anlehnung an DIN EN ISO 4287 [148] sowie DIN EN ISO 4288 [149]. Auch bei der Rauheitsmessung wird die Last auf die Spitze möglichst gering eingestellt, um eine Beschädigung der Oberfläche zu vermeiden. Die Länge der Messstrecke wird gemäß der zu erwartenden Rauheit der Probe gewählt, welche gegebenenfalls durch einen Vorversuch schon einmal ungefähr ermittelt wird. Für die Sol-Gel-Proben sind dies entweder 1,25 mm oder 4 mm. Das von der Diamantspitze ertastete Profil der Messstrecke besteht aus drei Anteilen, die bezüglich ihrer lateralen Ausdehnung unterschieden werden: Formabweichung, Welligkeit und Rauheit. Aufgrund der Ausdehnung der Messspitze (Kegel mit $200\text{ }\mu\text{m}$ Spitzenradius) ist das gemessene Profil dabei eigentlich eine Faltung des wahren Oberflächenprofils und des Profils der Spitze, d. h. bestimmte Oberflächenstrukturen werden unter Umständen nicht richtig erfasst. Mit Hilfe einer zuvor gewählten Grenzwellenlänge λ_c , die einem Fünftel der Gesamtmessstrecke

entspricht, werden die langwelligen Anteile des gemessenen Profils herausgefiltert und somit ein Rauheitsprofil erzeugt. Dieses wird in fünf Abschnitte unterteilt, für die die Rauheitskennwerte berechnet und dann gemittelt werden. Auf jeder Probe erfolgen zudem insgesamt fünf Einzelmessungen an verschiedenen Stellen auf der Probenoberfläche. Die so ermittelten Rauheitskennwerte sind der arithmetische Mittenrauwert R_a und die gemittelte Rautiefe R_z .

3.3.2 Verfahren zur Bewertung des Schichtversagens

Das Versagen der Haftung der Sol-Gel-Schichten wird mit zwei verschiedenen Verfahren untersucht: Bei den Ormosilschichten wird hierfür ein Ritztest verwendet, während bei den Aluminiumoxidschichten, die zumeist bei einem Ritztest kein klassisches Versagensverhalten zeigen, ein sogenannter Rockwell C-Test durchgeführt wird.

Ritztest

Das Versagen der Schichthaftung der Ormosilschichten wird mit einem Ritztest untersucht, wobei der Scratchtester ST 3100 von TEER Coatings verwendet wird. Das Messprinzip besteht darin, dass die zu untersuchende Schicht mit einer Diamantspitze mit einer Rockwell C-Indenter-Geometrie (d. h. ein Kegel mit $200\ \mu\text{m}$ Spitzenradius) mit konstanter Geschwindigkeit und steigender Normalkraft F_N geritzt wird. Für die Untersuchung der Ormosilschichten wird hierbei in der Regel eine Steigerung der Kraft F_N von 2 N auf 30 N bei einer Verfahrensgeschwindigkeit der Spitze von 10 mm/min und einem Verfahrensweg von 10 mm gewählt. Parallel werden die Reibkraft F_R und mit einem Ultraschallsensor auch die akustische Emission gemessen, aus deren Verlauf in manchen Fällen auf ein Versagen der Haftung geschlossen werden kann. Anschließend wird die Ritzspur mit einem optischen Mikroskop auf ein Versagen der Schichthaftung untersucht. Dabei wird die Normalkraft F_N , die zum erstmaligen Auftreten einer Versagensform der Schicht, wie z. B. Rissbildung oder Abplatzungen, geführt hat, als kritische Last L_C bezeichnet. Abbildung 3.5 zeigt den idealisierten Fall einer Ritzspur mit drei typischen Versagensarten. Die Auswertung erfolgt in Anlehnung an DIN EN 1071-3 [150].

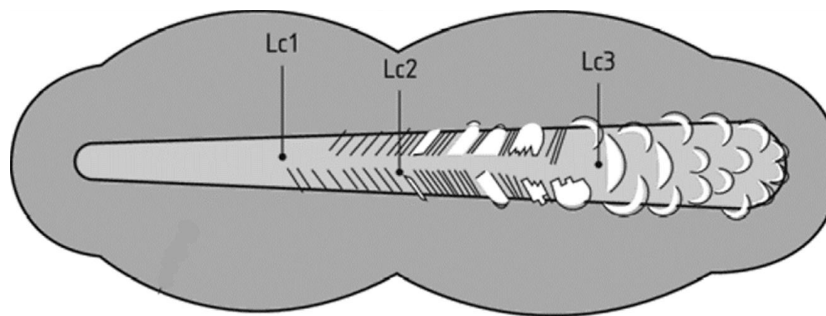


Abbildung 3.5: Der Ritztest beruht auf der optischen Untersuchung einer mit einer Diamantspitze und steigender Last erzeugten Ritzspur. Dem erstmaligen Auftreten einer Versagensform der Schicht wird eine kritische Last L_C zugeordnet [150].

Rockwell C-Test

Bei den Aluminiumoxidschichten wird das Versagen der Haftung mit einem Rockwell C-Test (auch Mercedes-Test genannt) überprüft. Dabei wird in Übereinstimmung mit DIN EN ISO 6508-1 [151] ein Härteeindruck nach Rockwell C mit einer kegelförmigen Spitze aus Diamant mit einem Radius von $200\ \mu\text{m}$ und einem Kegelwinkel von 120° in die Schicht gemacht. Die

Spitze wird dabei zuerst mit einer Vorkraft von 98,07 N belastet und anschließend mit einer Prüfkraft von 1471 N. Der so erzeugte Eindruck in der Probe wird danach lichtmikroskopisch untersucht. Aus den entstandenen Rissen um den Eindruck herum wird in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3198 [152] der Schicht eine bestimmte Haftklasse zugewiesen. Die für den Rockwell C-Test verwendete Prüfmaschine ist eine Wolpert HÄRTE-Prüfmaschine R-Testor 2020.

3.3.3 Nanoindentation

Die Eindringhärte und der elastische Eindringmodul der Sol-Gel-Schichten werden mit Hilfe von Nanoindentation, einem Verfahren der instrumentierten Eindringprüfung, ermittelt.

Prinzip der Nanoindentation

Die instrumentierte Eindringprüfung umfasst verschiedene Verfahren, mit denen die Härte eines Werkstoffs durch einen Eindruck mit einem Prüfkörper aus einem härteren Material - in der Regel Diamant - und mit bekannter Geometrie (z. B. verschiedene Pyramiden oder Kugel) gemessen wird. Gegenüber anderen Methoden zur Härtebestimmung, wie die Härtemessung nach Vickers, zeichnet sich die instrumentierte Eindringprüfung dadurch aus, dass während des Eindringvorgangs die Kraft F (in der Literatur zum Teil auch mit P bezeichnet) auf den Eindringkörper und dessen Eindringtiefe h gemessen werden. Aus diesem Grund wird die instrumentierte Eindringprüfung auch als registrierende Härtemessung bezeichnet. Dabei lässt sich die instrumentierte Eindringprüfung nach DIN EN ISO 14577 in drei Bereiche untergliedern [153]: Bei der Nanoindentation beträgt die Eindringtiefe $h \leq 200$ nm, bei der Mikroindentation ist $h > 200$ nm und $F < 2$ N, bei höheren Kräften liegt der Makrobereich vor. Eine typische Last-Eindringtiefe-Kurve eines Nanoindentationsversuches zeigt Abbildung 3.6. Es erfolgt zuerst eine Belastungsphase, in der der Prüfkörper eindringt, dann folgt meist eine Haltezeit bei maximaler Last, um viskoelastische Effekte (Kriechen) bei der anschließenden Entlastung zu reduzieren, und schließlich die Entlastungsphase.

Aus den Messwerten wird die Eindringhärte H_{IT} bestimmt, die folgendermaßen definiert ist:

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p(h_c)} \quad (3.3)$$

Dabei ist F_{\max} die aufgebrachte Maximalkraft, während $A_p(h_c)$ die projizierte Kontaktfläche zwischen Prüfkörper und Probe darstellt. Zusätzlich zur Eindringhärte kann aus der gemessenen Last-Eindringtiefe-Kurve auch der elastische Eindringmodul E_{IT} der Probe bestimmt werden [155]. Dabei wird angenommen, dass zu Beginn des Entlastungsvorgangs eine rein elastische Rückverformung in der Probe auftritt, wohingegen während der Belastung sowohl eine plastische, viskoelastische und elastische Verformung möglich ist. Die Kontaktsteife S ist hierbei identisch mit der Steigung der Tangenten an den Entlastungsast der Last-Eindringtiefe-Kurve bei maximaler Last F bzw. Eindringtiefe h (siehe Abbildung 3.6).

$$S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{h=h_{\max}} \quad (3.4)$$

Nach Oliver und Pharr [154] gilt für die Kraft F und die Eindringtiefe h bei einem achsensymmetrischen Indenter folgender Zusammenhang:

$$F = B(h - h_f)^m \quad (3.5)$$

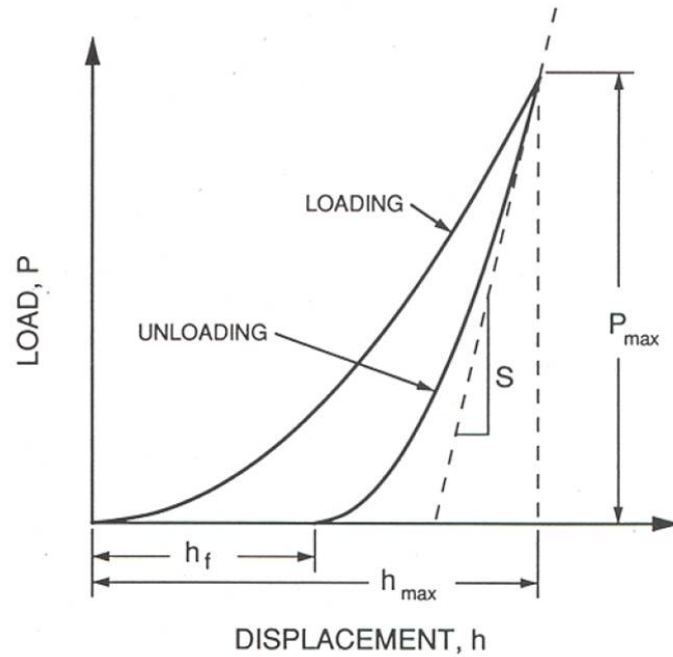


Abbildung 3.6: Last-Eindringtiefe-Kurve einer Nanoindentationsmessung: Auf die Belastung der Probe folgt eine kurze Haltezeit bei maximaler Last und anschließend die Entlastungsphase. Aus der Steigung S der Tangente an den Entlastungsast bei maximaler Eindringtiefe h_{\max} können nach Oliver und Pharr der Eindringmodul und die Eindringhärte bestimmt werden [154].

B und m sind Konstanten, h_f ist die Tiefe des Eindrucks nach völliger Entlastung. Es folgt für die Kontaktsteife S :

$$S = Bm(h - h_f)^{m-1} \quad (3.6)$$

Für die Kontakttiefe h_c gilt dabei:

$$h_c = h_{\max} - \epsilon \frac{F_{\max}}{S} \quad (3.7)$$

Der Parameter ϵ ist abhängig von der Geometrie des Prüfkörpers. Bei einer 3-seitigen Berkovich-Pyramide, wie sie für die Untersuchung der Sol-Gel-Schichten verwendet wird, beträgt der Wert 0,75.

Nach der Hertzschen Kontakttheorie von 1881 ergibt sich beim Kontakt zweier Körper ein reduzierter E-Modul E^* aus den E-Moduln von Indenter E_i und Probe E_s :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (3.8)$$

Hierbei ist ν_i die Poissonzahl des Indenters, die für Diamant bei 0,07 liegt, und ν_s die Poissonzahl des Probenmaterials. Der reduzierte E-Modul lässt sich nun aus der Kontaktsteife S berechnen [155]:

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_p(h_c)}} \quad (3.9)$$

$$(3.10)$$

Der Parameter β ist hierbei ein Geometriefaktor, der für einen Berkovich-Indenter 1,034 beträgt. Die Form des Indenters kann bei Messungen mit nur wenigen hundert Nanometern Eindringtiefe nicht als perfekt angenommen werden, stattdessen muss eine separate Bestimmung der Flächenfunktion $A_p(h_c)$ des Indenters in Abhängigkeit von der Eindringtiefe erfolgen. Dies geschieht, indem vor den Messungen an den Sol-Gel-Schichten mehrere Messungen an einem Referenzmaterial, nämlich Fused Silica, erfolgen. Mit Hilfe des bekannten E-Moduls dieses Materials wird dann durch einen Fit der Last-Eindringtiefe-Kurven ein Polynom für die Flächenfunktion des verwendeten Indenters mit Berkovich-Geometrie bestimmt.

Untersuchung der Schichten mit CSM

Die untersuchten Sol-Gel-Schichten haben in der Regel eine Schichtdicke von höchstens einigen Mikrometern. Um die Eigenschaften der Schichten zu bestimmen, ist es sehr wichtig, die richtige Eindringtiefe für die Nanoindentationsmessung zu wählen. Bei sehr geringer Eindringtiefe können Oberflächeneffekte, wie die Rauheit der Probenoberfläche aber auch eine unzureichende Bestimmung der Flächenfunktion des Indenters, das Ergebnis verfälschen, während bei zunehmender Tiefe der Einfluss des Substrates steigt (siehe Abbildung 3.7). Da Standard-

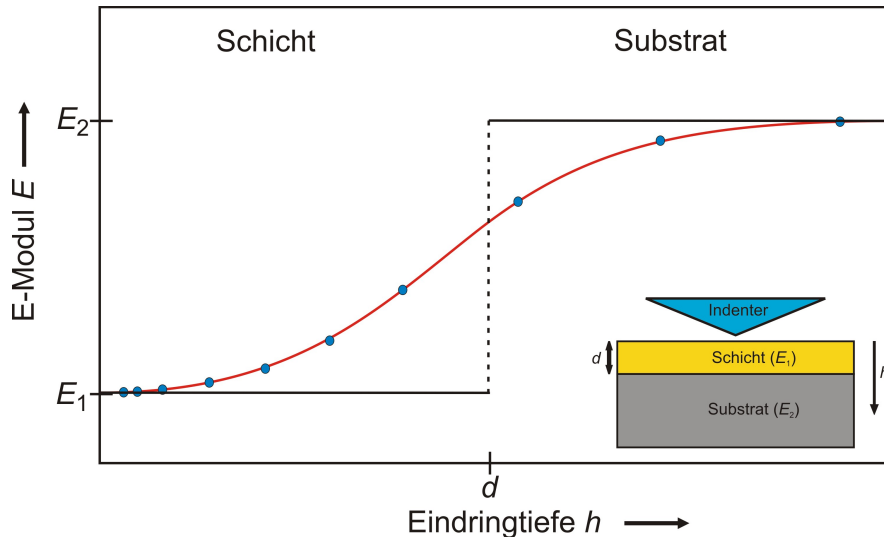


Abbildung 3.7: Schematischer Verlauf für den gemessenen E-Modul einer dünnen Schicht auf einem Substrat. Während mit einem Standard-Messverfahren (siehe [156]) nur punktuell Messungen möglich sind (blau), liefert das CSM-Verfahren über die gesamte Eindringtiefe Werte für den E-Modul und die Härte des Schicht-Substrat-Systems (rot).

messverfahren jeweils nur H_{IT} und E_{IT} für die maximale Eindringtiefe liefern, kann so das Ermitteln des optimalen Tiefenbereiches für die Nanoindentationsmessung sehr zeitaufwändig werden. Aus diesem Grund wird für die Untersuchung der dünnen Schichten das sogenannte CSM-Verfahren mit einer kontinuierlichen Messung der Kontaktsteife S verwendet. Diese Methode wird für den verwendeten NanoIndenter XP von der Firma Agilent (zuvor MTS NanoInstruments) angeboten. Dabei wird der auf die Indenterspitze wirkenden Prüfkraft eine zweite harmonisch oszillierende Kraft $F^{os} = F_0 e^{i\omega t}$ überlagert, wie Abbildung 3.8 zeigt. Die Frequenz ω der Schwingung beträgt beim NanoIndenter XP 45 Hz, während die Amplitude h_0 üblicherweise 2 nm beträgt. Die harmonische Anregung führt zu einer gedämpften harmonischen Auslenkung der Probenoberfläche, die um einen Phasenwinkel Φ verschoben ist. Eine dynamische Analyse des Systems (siehe [155, 157, 158]) ergibt nun für die Kontaktsteife S sowie

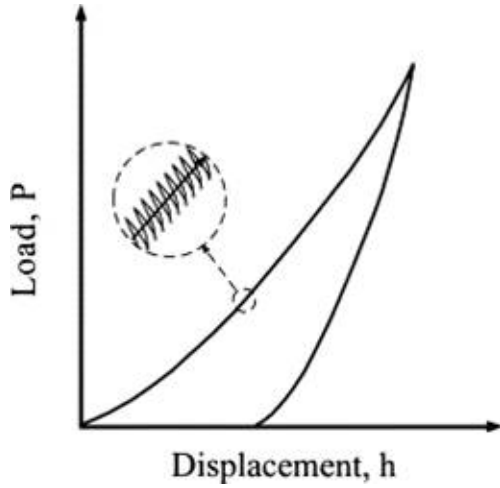


Abbildung 3.8: Prinzip des CSM-Verfahrens: Eine zweite, harmonisch oszillierende Kraft wird der auf den Indenter wirkenden Prüfkraft überlagert. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Bestimmung der Kontaktsteife [157].

die Dämpfung $C\omega$:

$$\left[\frac{1}{S} + \frac{1}{K_f} \right]^{-1} = \frac{F_0}{h_0} \cos \Phi + m\omega^2 - K_s \quad (3.11)$$

$$C\omega - C_i\omega = \frac{F_0}{h_0} \sin \Phi \quad (3.12)$$

Dabei sind K_f die Rahmensteife des Gerätes, K_s die Federsteife, m die Masse der Indenterspitze und C_i der Dämpfungskoeffizient des Gerätes.

Aufgrund der kontinuierlichen Bestimmung der Kontaktsteife können nun auch E_{IT} und H_{IT} über den gesamten Bereich der Eindringtiefe gemäß Gleichung 3.10 bestimmt werden. Beim CSM-Verfahren bleibt hierbei der Einfluss des Substrates auf das Messergebnis unverändert. Es erfolgt weder eine Extrapolation der Messwerte in Richtung $h = 0$, wie für klassische Nanoindentationsverfahren empfohlen wird [155, 156], noch eine rechnerische Korrektur des Substrateinflusses, wie sie für E_{IT} z. B. mittels eines Softwareprogramms wie *Elastica* oder *FilmDoctor* [159–162] für elastische Eindrücke geschieht, und wie sie für H_{IT} ebenfalls über verschiedene numerische Verfahren möglich ist [163, 164]. Stattdessen wird beim CSM-Verfahren aus den tiefenabhängigen Verläufen von E_{IT} und H_{IT} der Bereich bestimmt, in dem die Werte am wenigsten vom Substrat verfälscht erscheinen. Für diese Eindringtiefe, die im Fall der Sol-Gel-Schichten üblicherweise im Bereich von etwa 30 nm bis 250 nm liegt, werden dann die Werte verschiedener Messungen gemittelt.

Bei der Untersuchung der Sol-Gel-Schichten werden je nach Homogenität der Probe zwischen 5×6 und 10×10 Messungen gemacht, die in Form eines Rasters mit jeweils $100 \mu\text{m}$ Abstand der einzelnen Messpunkte auf der Probenoberfläche verteilt werden. Die maximale Eindringtiefe beträgt in der Regel $2 \mu\text{m}$. Der Anstieg der Prüfkraft geschieht mit einer konstanten Dehnrates von $0,05 \text{ s}^{-1}$, danach folgt eine Haltezeit bei maximaler Last von 10 s, ehe die Entlastung beginnt. Am Ende jeder Messung erfolgt eine Korrektur der thermischen Drift. Für die Aufnahme und Auswertung der Daten wird das Programm *Testworks 4.09* (MTS Systems Corporation) verwendet. Dabei wird für die Bestimmung des E-Moduls E_{IT} der Sol-Gel-Schichten eine Poissonzahl ν von 0,2 angenommen.

Fehlerquellen bei der Nanoindentationsmessung

Bei der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mittels Nanoindentation treten eine Reihe von Fehlerquellen auf. Hierzu gehören eine möglicherweise fehlerhafte Kalibration des Nanoindenters, z. B. durch eine ungenau bestimmte Gerätesteife. Insbesondere bei Messungen mit

geringer Eindringtiefe sind eine korrekte Bestimmung des Nullpunkts während der Messung sowie die Ermittlung einer möglichst genauen Flächenfunktion des Indenters wichtig. Auch die vorgenommene lineare Korrektur der thermischen Drift kann fehlerhaft sein.

Das für die Auswertung verwendete Modell von Oliver und Pharr wurde desweiteren nicht für dünne Schichten und Kompositmaterialien entwickelt, sondern beruht auf der Annahme eines homogenen Probenmaterials. Zudem ignoriert es ein mögliches „Pile-up“ oder „Sink-in“. Bei der Berechnung des E-Moduls der Schichten wurde die Poissonzahl außerdem nur geschätzt. Diese systematischen Fehlerquellen sind schwierig zu quantifizieren. In der vorliegenden Arbeit werden daher bei den gemessenen mittleren E_{IT} - und H_{IT} -Werten statt einer Messunsicherheit die Streuung der Einzelmessungen als Standardabweichung angegeben.

Für Materialien mit einem hohen E-Modul/Härte-Verhältnis, wie z. B. Kupfer, kann es bei Nanoindentationsmessungen unter Verwendung der CSM-Methode zu einer Verfälschung der Messergebnisse kommen, da für die dynamischen Entlastungen recht hohe Kraftänderungen nötig sind. Es muss daher eine anschließende Korrektur der Ergebnisse stattfinden, wie Pharr et al. vor kurzer Zeit gezeigt haben [165]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Sol-Gel-Schichten ist das E/H -Verhältnis jedoch erheblich geringer als im Fall von Kupfer. Dennoch wurden in einem Vorversuch zusätzlich zu den CSM-Messungen an ausgewählten Schichten auch Messungen mit einer klassischen Methode ohne kontinuierliche Messung der Kontaktsteife durchgeführt. Dabei zeigte sich kein wesentlicher Unterschied in den Ergebnissen, so dass die Verwendung der CSM-Methode ohne zusätzliche Korrektur gerechtfertigt scheint.

Untersuchung von fullerenartigem WS_2

Mit Hilfe des Nanoindenters wird auch das elastische Verhalten von fullerenartigem WS_2 näher untersucht. Da die Eigenschaften einzelner Partikel nicht direkt gemessen werden können, werden zwei indirekte Methoden verwendet.

1. Untersuchung von WS_2 -Partikeln in einer Kompositschicht

Als erstens werden WS_2 -Partikel untersucht, die in eine Al_2O_3 -Schicht eingebettet sind und sich in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche befinden. Dazu wird ausgenutzt, dass der Nanoindenter XP mit Hilfe der sogenannten Nanovision-Option das Abscannen der Probenoberfläche ermöglicht. Dabei wird die Probe mittels eines piezogetriebenen x-y-Tisches unter der in horizontaler Richtung fixierten Indenterspitze in Form eines Rasters verfahren. Der Indenter wird hierbei in vertikaler Richtung so bewegt, dass er stets eine konstante Kraft von einigen Mikronewton auf die Probe ausübt. Dadurch wird das Höhenprofil der Probenoberfläche aufgenommen. In lateraler Richtung kann die Indenterspitze ebenfalls eine kleine Kraft auf die Probenoberfläche ausüben, die allerdings nicht ausreicht, um die Probenoberfläche zu ritzen. Unbefestigte Teilchen auf der Oberfläche werden jedoch verschoben. Aufgrund der Geometrie der Indenterspitze - in diesem Fall eine Berkovich-Pyramide - werden sehr spitze Strukturen nicht originalgetreu abgebildet, sondern durch die Form der Indenterspitze verfälscht. Innerhalb des abgescannten Bereiches können sehr genau positionierte Eindrücke durchgeführt werden, wobei die CSM-Methode mit einer auf 1 nm verringerten Amplitude der harmonischen Oszillation verwendet wird.

Für die Untersuchung wird eine Al_2O_3 -Schicht mit eingeschlossenen WS_2 -Partikeln (Nr. 3) verwendet. Die Schicht enthält einige Gewichtsprozent gut dispergierte WS_2 -Partikel wie aus den REM-Bildern ersichtlich ist (siehe Kapitel 4.3.4), weist eine recht hohe Schichtdicke von $2,6 \mu m$ auf und wurde auf einem ungeläppten Edelstahlsubstrat abgeschieden, so dass der Einfluss des Substrates auf die Oberflächentopographie und die Messung des E-Moduls bei geringer Eindringtiefe relativ niedrig ist. Es wird zuerst ein Bereich von $100 \mu m \times 100 \mu m$

abgescannt, wobei insgesamt 256×256 Messpunkte aufgenommen werden und die Scanzeit einer Linie in y-Richtung jeweils 5 s beträgt. Innerhalb dieses Bereiches wird ein relativ glatt erscheinendes Gebiet von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ausgewählt und erneut abgescannt. Darin erscheinende „kleinere“ Erhebungen mit weniger als $1 \mu\text{m}$ Durchmesser werden mit einer Fläche von $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ oder $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ mit 64×64 Messpunkten erneut abgescannt. Es erfolgt dann mittig in die Erhebung ein Eindruck mit dem Indenter mit einer maximalen Eindringtiefe von 50 nm bzw. 100 nm. Die Anzahl solcher Erhebungen bei dieser Kompositschicht ist deutlich größer als bei einer ähnlich präparierten und zum Vergleich ebenfalls untersuchten reinen Al_2O_3 -Schicht (Nr. 1), so dass davon ausgegangen werden kann, dass ein Teil der Eindrücke in sich an der Oberfläche befindende WS_2 -Partikel erfolgt. Da der Einfluss der Al_2O_3 -Matrix auf die Messung recht hoch ist, bekommt man mit dieser Methode eine obere Grenze für den E-Modul der WS_2 -Partikel.

2. Untersuchung von verriebenem WS_2 -Pulver

Der zweite Ansatz zur Untersuchung von fullerenartigem WS_2 besteht darin, WS_2 -Pulver, wie es auch zur Herstellung der Kompositschichten verwendet wird, auf einem gut mit Alkohol und Aceton gereinigtem Korundplättchen oder auf einem polierten Stahlsubstrat mit Hilfe eines glatten, sauberen Stahlstempels zu verreiben. Überschüssiges Pulver wird mit Druckluft weggeblasen und der dann noch auf dem Korundsubstrat anhaftende dünne WS_2 -Film wird mit einem Berkovich-Indenter unter Verwendung der CSM-Option untersucht. Die Indenterspitze wird vor und nach jeder Messreihe durch die Durchführung mehrerer tiefer Eindrücke in einen Kupferblock gereinigt. Da die WS_2 -Partikel im so präparierten Film während der Indentationsmessung noch verschoben oder weggedrückt werden können und es zudem während der Präparation zu einer Beschädigung der anorganisch-fullerenartigen Struktur kommen kann, liefert diese Messung eine untere Grenze für den E-Modul.

3.4 Tribologische Untersuchung

3.4.1 Messung des Reibkoeffizienten

Um den Einfluss des inkorporierten WS_2 auf das tribologische Verhalten der Kompositschichten zu untersuchen, wird der Reibkoeffizient μ (auch Reibzahl genannt) mit Hilfe einer Kugel-Scheibe-Geometrie gemessen (auch als Kugel-Ebene- oder Kugel-Platte-Konfiguration bekannt). Dabei entspricht in dieser Anordnung die zu untersuchende Schicht der ebenen Scheibe, wobei als Gegenkörper eine Stahlkugel verwendet wird. Im Versuch wird auf die Kugel senkrecht zur Scheibenoberfläche eine Normalkraft F_N ausgeübt, während Kugel und Scheibe gegeneinander bewegt werden. Dabei entsteht senkrecht zu F_N und entgegen der Bewegungsrichtung wirkend die Reibkraft F_R . Der Quotient dieser zwei Kräfte ergibt den Reibkoeffizienten μ , der typisch für die verwendete Materialpaarung und Geometrie ist.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (3.13)$$

Der Reibkoeffizient ist stark abhängig vom Medium, in dem der Versuch stattfindet, und kann zum Beispiel durch die Verwendung von Schmierölen verringert werden. Da in dieser Arbeit jedoch der Effekt des in die Sol-Gel-Schichten eingebrachten Trockenschmierstoffs WS_2 erforscht werden soll, erfolgen alle tribologischen Untersuchungen ohne Zusatz weiterer Schmierstoffe. Die untersuchten Einflussparameter auf den Reibkoeffizienten sind hingegen die Höhe der aufgebrachten Last, die relative Luftfeuchte und die Geometrie des Stahl-Gegenkörpers.

Kugel-Scheibe-Messung

Für die Messung des Reibkoeffizienten wird ein an der BAM selbst gebautes Tribometer verwendet [166]. Abbildung 3.9 zeigt schematisch den Aufbau der Maschine. Für eine Messung

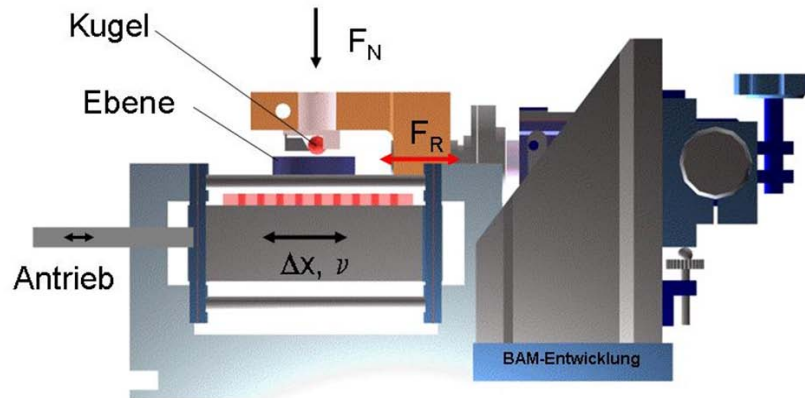


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau des an der BAM verwendeten Tribometers für die Messung des Reibkoeffizienten μ : Eine Stahlkugel wird mit konstanter Normalkraft F_N und fester Frequenz um eine Strecke Δx reversierend über die ebene Probenoberfläche verfahren, wobei die Reibkraft F_R gemessen wird [166].

wird die ebene Probe in den Probenhalter eingespannt. Darüber wird der Gegenkörper eingebaut, zumeist eine Kugel aus 100Cr6-Stahl, und mit der Normalkraft F_N belastet. Der Tisch mit dem Probenhalter wird dann mit konstanter Geschwindigkeit v bzw. fester Frequenz f reversierend um eine Strecke Δx bewegt. Parallel dazu wird die Reibkraft F_R mittels eines eingebauten Sensors gemessen und hieraus der Reibkoeffizient für einen bestimmten Zyklus ermittelt. In allen Fällen, in denen ein Reibkoeffizient für eine bestimmte Schicht mit einer Unsicherheit angegeben ist, wurde über eine bestimmte Zahl an Zyklen gemittelt und als Unsicherheit die Standardabweichung angegeben.

Die für diese Arbeit verwendeten Normalkräfte F_N werden im Bereich von 0,2 N bis 10 N variiert, um eine eventuelle Abhängigkeit der Schmierwirkung des WS_2 von der aufgetragenen Last zu ermitteln. Der Durchmesser der verwendeten Stahlkugel ist 10 mm. Die Messstrecke Δx beträgt 3 mm bzw. 4 mm, während die Frequenz f bei 2 Hz liegt. In einem Versuch werden auch eine Frequenz von 20 Hz und eine Messstrecke von 0,2 mm verwendet. Alle Messungen finden bei Raumtemperatur, d. h. bei 20 °C bis 24 °C, statt.

Bei der Verwendung einer Kugel als Gegenkörper liegt zwischen Gegenkörper und ebener Probe ein idealerweise punktförmiger Kontakt vor. Beim Einsatz eines zylindrischen Gegenkörpers ergibt sich hingegen ein linienförmiger Kontakt (siehe Abbildung 3.10). Bei einer Messung wird daher als Gegenkörper statt einer Kugel ein Stahlzylinder mit 10 mm Länge und einem Durchmesser von 5 mm verwendet, um herauszufinden, ob diese andere Geometrie des Kontaktes einen Einfluss auf den Reibkoeffizienten hat. Damit die Flächenpressung vergleichbar zur Kugel erfolgt, wird hier aufgrund der größeren Kontaktfläche eine Normalkraft von 50 N verwendet.

Feuchte- und Sauerstoffeinfluss

Das an der BAM verwendete Tribometer befindet sich unter einer Plexiglashaube und ist somit von der Raumluft getrennt. Dadurch kann die relative Luftfeuchte gezielt eingestellt werden, um einen Einfluss der Feuchtigkeit auf die auftretende Reibung zu untersuchen. Während die

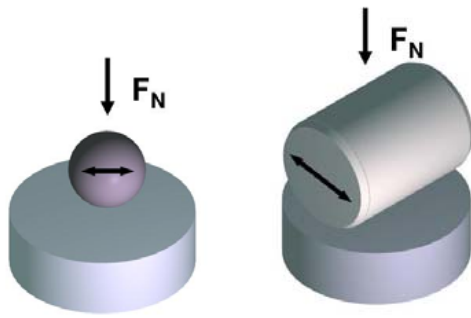


Abbildung 3.10: Geometrie der Tribopaarung: Punktförmiger Kontakt zwischen Kugel und Scheibe (links) sowie linienförmiger Kontakt zwischen Zylinder und Scheibe (rechts).

meisten Messungen bei 50 % relativer Luftfeuchte stattfinden, werden in einer Versuchsreihe zusätzlich auch Messungen an Al_2O_3 -Schichten bei 5 % und 95 % relativer Feuchte durchgeführt.

Ein Tribotest an zwei Ormosilschichten (einmal mit inkorporiertem WS_2 , einmal ohne) erfolgt an der Universität Uppsala mit einer ähnlichen Kugel-Scheibe-Geometrie. Der Versuch wird in Luft mit einer relativen Feuchte von 18 % mit Normalkräften von 1 N, 2 N und 5 N durchgeführt. Bei der mit WS_2 dotierten Schicht wird die Messung mit 1 N Last in Stickstoff wiederholt, um den Einfluss des Sauerstoffs auf die Dauer und Höhe der Schmierwirkung des Wolframdisulfids zu ermitteln. Die als Gegenkörper verwendete Stahlkugel hat einen Durchmesser von 9 mm, ihre Geschwindigkeit im Versuch beträgt 0,1 m/s.

Mikrotribotest

Zusätzlich zu den „klassischen“ tribologischen Untersuchungen werden einige Proben auch am National Physical Laboratory (NPL) in Teddington, UK, mit Hilfe eines dort entwickelten Mikrotribotests [167] untersucht. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass auch sehr geringe Normalkräfte möglich sind. So beträgt im ersten Versuch die auf den Gegenkörper wirkende Normalkraft nur 13,7 mN und im zweiten Versuch 137 mN. Als Gegenkörper wird wieder eine Stahlkugel verwendet, in diesem Fall mit einem Durchmesser von 2 mm. Die Messstrecke beträgt 3 mm, die Geschwindigkeit der Kugel 0,1 mm/s.

3.4.2 Charakterisierung des Tribofilms

Um das Verhalten der Wolframdisulfidpartikel während der tribologischen Messungen zu untersuchen, wird ein Reibversuch an der BAM an einer Ormosilschicht mit inkorporierten WS_2 -Teilchen nach nur 200 Zyklen vorzeitig beendet. Zu diesem Zeitpunkt ist der gemessene Reibkoeffizient noch sehr niedrig, d. h. die Schmierwirkung des WS_2 hoch. Die Reibspur wird dann zuerst unter dem Lichtmikroskop und schließlich mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Für das TEM erfolgt, wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben, eine Präparation mittels eines FIB-Schnitts. Im Bereich des während des Triboversuchs entstandenen Tribofilms werden zudem EDX-Spektren aufgenommen, um die chemische Zusammensetzung zu ermitteln.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Untersuchte Sol-Gel-Schichten

Die untersuchten Sol-Gel-Kompositschichten bestehen aus einer Matrix aus Aluminiumoxid oder organisch modifiziertem Siliziumoxid, in die Wolframdisulfid-Partikel eingebettet wurden. Um zu ermitteln, welchen Einfluss die WS₂-Partikel auf die Eigenschaften der Kompositschichten haben, werden zudem als Referenz jeweils auch undotierte Schichten aus Aluminiumoxid und organisch modifiziertem Siliziumoxid charakterisiert.

4.1.1 Schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid

Die meisten Sol-Gel-Schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid wurden auf geläpften Edelstahlsubstraten abgeschieden. Tabelle 4.1 enthält eine Übersicht dieser Proben. Die Temperatur, bei der die Schichten getempert wurden, variiert von 600 °C bis 1100 °C. Bei den Kompositschichten wurden die WS₂-Partikel in den meisten Fällen mit Hilfe des Dispergators CTAB im Sol stabilisiert, um so einen höheren WS₂-Gehalt in den Schichten zu erreichen. Die Ergebnisse der Messung der tatsächlichen WS₂-Anteile in den Kompositschichten sind in Abschnitt 4.2.2 enthalten.

Temperatur (°C)	Partikel	Dispergator	Probe	Probenserie
600	WS ₂	CTAB	212	20
600	-	-	215	20
900	WS ₂	CTAB	204,206; 211	19;20
900	WS ₂	-	27;42,45	4;6
900	-	-	15,19;40,46;216	5;6;20
1100	WS ₂	CTAB	205;217	19;20
1100	-	-	221	20

Tabelle 4.1: *Übersicht der auf geläpftem Edelstahl abgeschiedenen Schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid. Die Schichten wurden bei verschiedenen Temperaturen getempert und enthalten teilweise WS₂-Partikel, die mit dem Dispergator CTAB im Sol stabilisiert wurden.*

In einigen Fällen erfolgte die Abscheidung der Aluminiumoxid-basierten Schichten auf anderen Substratmaterialien bzw. auf ungeläpften und damit glatteren Edelstahlblechen sowie in einer Probenserie auf manuell geläpften und damit raueren Edelstahlblechen. In Tabelle 4.2 sind diese Proben aufgeführt.

Während die reinen Aluminiumoxidschichten transparent bis milchig-weiß erscheinen, weisen die Schichten mit inkorporierten Wolframdisulfid-Partikeln eine graue Färbung auf. Diese ist

Substrat	Partikel	Dispergator	Probe	Probenserie
Kieselglas	-	-	41	6
Korund	-	-	43	6
ungeläppter Edelstahl	WS ₂	-	3	1
	-	-	1	1
	WS ₂	-	5	2
	-	-	4	2
<i>Proben 4 und 5: vor dem Tempern Kalzinieren bei 250 °C</i>				
ungeläppter Edelstahl	WS ₂	CTAB	30, 35	8
<i>Proben 30 und 35: Zwischenschicht aus TiO₂</i>				
manuell geläppter Edelstahl	WS ₂	-	7,9,11	3

Tabelle 4.2: Übersicht der auf anderen Substraten abgeschiedenen und untersuchten Schichten mit Aluminiumoxidmatrix. Alle Schichten wurden bei 900 °C getempert.

nach Verwendung des Dispergators CTAB sehr dunkel, während sie bei den ohne Einsatz des Dispergators hergestellten Kompositschichten zum Teil deutlich heller ist. Auf Mikroskopaufnahmen zeigt sich, dass die sehr dunklen Schichten im Allgemeinen weniger homogen erscheinen. Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft Aufnahmen von einer Al₂O₃-Schicht und einer Al₂O₃/WS₂-Kompositschicht.

Bei den meisten verwendeten Substraten ist während der Tauchbeschichtung die Benetzung der Substratoberfläche mit dem Sol gut, so dass sich ein gleichmäßiger Film und schließlich eine kontinuierliche, rissfreie Schicht bildet. Lediglich bei den zwei auf einer TiO₂-Zwischenschicht abgeschiedenen Kompositschichten (Nr. 30 und 35) erfolgt die Benetzung des Substrates nicht vollständig. Bei einigen Al₂O₃-Schichten, insbesondere den Schichten der Serie 3, die auf verhältnismäßig rauen Edelstahlblechen abgeschieden wurden, zeigen sich feine Risse. Die Dicke der Aluminiumoxidschichten beträgt zwischen 0,7 µm und 2,7 µm.

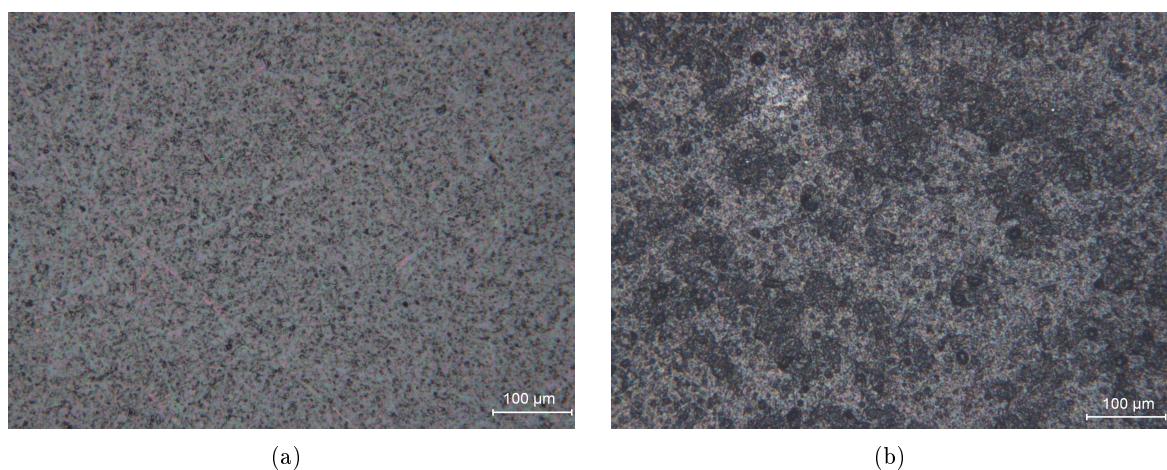


Abbildung 4.1: Mikroskopaufnahmen mit 100-facher Vergrößerung von Sol-Gel-Schichten auf Edelstahls substraten: 4.1(a) zeigt eine reine Aluminiumoxidschicht (Nr. 40) und 4.1(b) eine Aluminiumoxidschicht mit ca. 25 Gew.-% WS₂-Gehalt (Nr.211).

4.1.2 Schichten mit einer Ormosilmatrix

Beim zweiten Schichtsystem besteht die Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid mit eingebetteten WS₂-Partikeln. Die untersuchten Schichten wurden bei Temperaturen von 140 °C bis 1000 °C getempert und überwiegend auf geläppten Edelstahlblechen abgeschieden, zum Teil jedoch auch auf Glas, Siliziumwafer und mit Kohlenstofffasern verstärkten Epoxidplättchen. Tabelle 4.3 enthält eine Übersicht der untersuchten Proben.

Temperatur (°C)	Partikel	Probe	Serie	Substrat
140	WS ₂	P2,P3;P7	14a;16	Epoxid mit C-Fasern
140	-	P6	16	
150	WS ₂	55-2;13;80;156;165	9*;9;14;17a;17b	gel. Edelstahl
150	-	55-1;144	9*;14	
150	-	06g	9	Glas
200	WS ₂	57-2;51;140;	9*;9;14;	gel. Edelstahl
200	WS ₂	151;161;164	16a;17a;17b	
200	-	57-1;145	9*;14	Glas
200	-	07g	9	
250	WS ₂	53;49;87;160;	9*;9;14;17a;	gel. Edelstahl
250	WS ₂	163;173;154	17b;18a;18b	
250	-	60;143	9*;14	Glas
250	-	05g	9	
295	WS ₂	54;50	9*;9	gel. Edelstahl
295	-	59	9*	
295	-	04g	9	Glas
300	WS ₂	134;159;162;89	14;17a;17b;14	gel. Edelstahl
300	WS ₂	Si-3,Si-10	16	
300	-	Si-7,Si-9	16	Si-Wafer
350	WS ₂	88	14	gel. Edelstahl
350	-	79	14	
360	WS ₂	51;36	9*;9	gel. Edelstahl
360	-	03g	9	
400	WS ₂	130	14	gel. Edelstahl
400	-	84	14	
650	WS ₂	158	18b	gel. Edelstahl
900 (Vakuum)	WS ₂	SiO ₂ -1,SiO ₂ -5;135;	10;14;	gel. Edelstahl
900 (Vakuum)	WS ₂	155;168	17a;17b	
900 (Vakuum)	-	142	14	gel. Edelstahl
1000 (Vakuum)	-	SiO ₂ -3,SiO ₂ -20	10	

Tabelle 4.3: Übersicht über die untersuchten Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid. Gut die Hälfte der Schichten enthält fullerenartige WS₂-Partikel.

Weiterhin werden Schichten untersucht, deren Matrix nur auf Glymo basiert und keine vorgefertigten SiO₂-Partikel enthält. Diese Proben sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Auch hier wurde die Temperatur, bei der die Schichten getempert wurden, von 140 °C bis 900 °C variiert.

Bei der Herstellung der Kompositschichten wurde der Dispergator CTAB zur Verbesserung der Dispersion der WS₂-Partikel im Sol verwendet, dabei wurde der WS₂-Gehalt im Sol zwischen den verschiedenen Probenreihen variiert. Die Ergebnisse der Messung des schließlich in der Schicht vorhandenen WS₂-Anteils sind in Abschnitt 4.2.2 aufgeführt. Bei den mit einem

Temperatur (°C)	Partikel	Probe	Serie	Substrat
140	-	P5	16	Epoxid mit C-Fasern
150	WS ₂	94;83	12*;14	gel. Edelstahl
150	-	71	13*	
150	WS ₂	8u	14*	ungel. Edelstahl
150	-	12u	17	
200	WS ₂	91;82	12*;14	gel. Edelstahl
200	-	136	14	
200	-	9u	14*	ungel. Edelstahl
250	WS ₂	81;139	12*;14	gel. Edelstahl
250	-	133	14	
300	WS ₂	93;141	12*;14	gel. Edelstahl
300	-	92	13*	
300	-	13u	14	ungel. Edelstahl
350	WS ₂	90;86	12*;14	gel. Edelstahl
350	-	131	14	
400	WS ₂	138	14	gel. Edelstahl
400	-	5u	14	ungel. Edelstahl
900 (Vakuum)	-	132	14	gel. Edelstahl

Tabelle 4.4: Übersicht über die untersuchten Schichten mit einer reinen Glymo-Matrix.

Stern gekennzeichneten Probenreihen wurde das Sol zudem ohne Ethylendiamin, welches die Polymerisation in den entstehenden Schichten fördern soll, präpariert.

Ebenso wie bei den Aluminiumoxid-basierten Schichten verändert sich auch die Färbung der Ormosilschichten durch die Zugabe von Wolframdisulfidpartikeln von hell-transparent nach dunkelgrau wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist. Eine Ausnahme stellen die zwei bei 400 °C in Luft getemperten Kompositschichten dar, deren Färbung hellgrau (Nr. 130) bzw. mittelgrau (Nr. 138) ist. Im Schnitt weisen die Ormosilschichten etwas höhere Schichtdicken von 1 µm bis 6 µm auf als die Al₂O₃-Schichten und sind frei von Rissen.

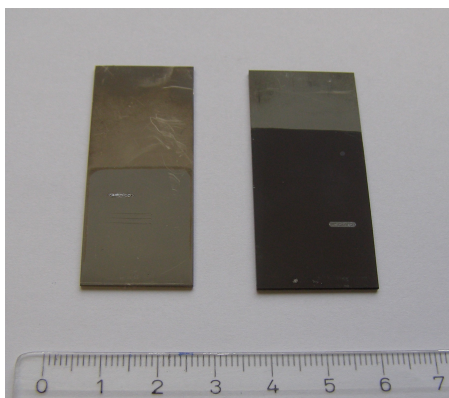


Abbildung 4.2: Reine Ormosilschicht (links) und Ormosilschicht mit ca. 25 Gew.-% WS₂-Partikeln (rechts) auf Edelstahlsubstraten: Die Partikel führen zu einer typisch dunkelgrauen Färbung. Auf den Schichten sind Spuren von Reib- und Ritztests zu erkennen.

4.2 Zusammensetzung der Schichten

4.2.1 Kristallmodifikationen

Die Kristallstruktur der Sol-Gel-Schichten wird mit Hilfe von Röntgenbeugung unter streifendem Einfall analysiert. Mit dieser Untersuchung kann ermittelt werden, ob Wolframdisulfid in den Kompositsschichten enthalten ist, sowie untersucht werden, ob sich die Struktur des inkorporierten Wolframdisulfids durch den Sol-Gel-Prozess verändert. Bei den Aluminiumoxidschichten lässt sich zudem die Aluminiumoxidphase nachweisen.

Aluminiumoxidschichten

Zuerst wird die Ausbildung der Aluminiumoxidphase in Abhängigkeit von der Temperatur beim Tempern der Schichten untersucht. Für die XRD-Messung werden drei reine Al_2O_3 -Schichten aus einer Probenserie verwendet, die bei 600 °C (Nr. 215), 900 °C (Nr. 216) und 1100 °C (Nr. 221) getempert wurden. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

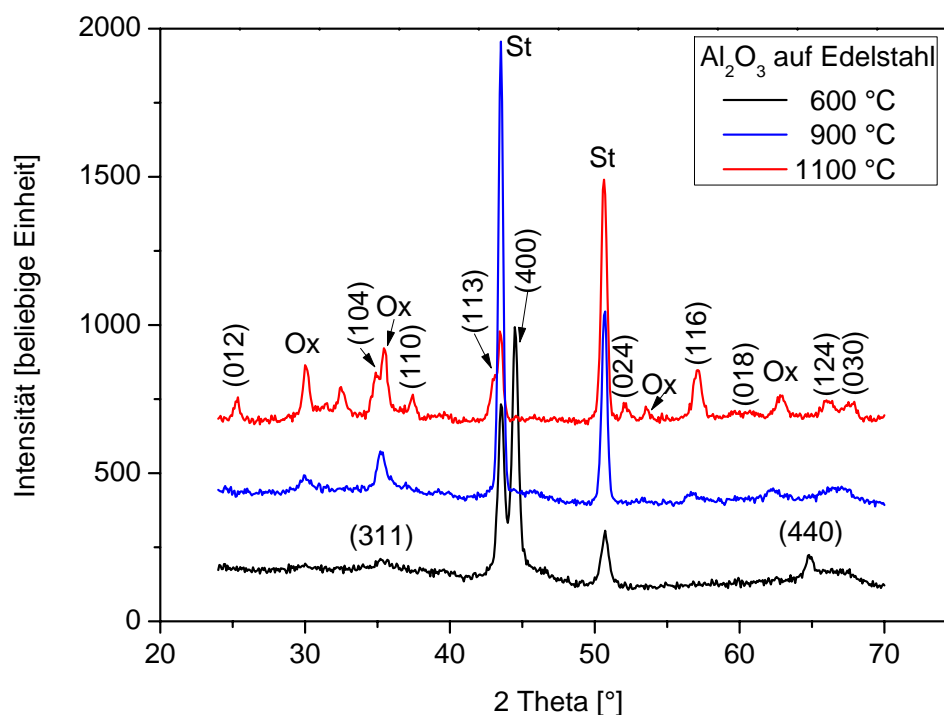


Abbildung 4.3: Diffraktogramme von drei undotierten Aluminiumoxidschichten auf Edelstahlsubstraten: Die bei 600 °C getemperte Schicht besteht aus γ - Al_2O_3 , während die Temperung bei 1100 °C zu α - Al_2O_3 führt. Die bei 900 °C hergestellte Schicht kann nicht eindeutig einer Al_2O_3 -Phase zugeordnet werden (siehe auch Abschnitt 4.2.4). In den Diffraktogrammen sind zudem Peaks enthalten, die zum Stahlsubstrat (St) sowie zu während des Temperns entstandenen Oxiden des Stahls (Ox) gehören.

Die bei 600 °C getemperte Aluminiumoxidschicht zeigt deutlich die für γ - Al_2O_3 charakteristischen (311)-, (400)- und (440)-Reflexe (zugeordnet nach PDF 41-1432), während die bei

1100 °C getemperte Schicht aus α - Al_2O_3 , d. h. aus Korund, besteht (nach PDF 42-1468). Das Diffraktogramm der bei 900 °C getemperten Probe ist nicht so eindeutig, die Schicht enthält vermutlich überwiegend δ - Al_2O_3 und wirkt relativ amorph (siehe auch Abschnitt 4.2.4). Zum Vergleich wird eine weitere bei 900 °C getemperte reine Aluminiumoxidschicht (Nr. 40) untersucht. Das Diffraktogramm liefert ein ähnliches Ergebnis. Zusätzlich zu den Aluminiumoxidreflexen sind in den Diffraktogrammen auch durch das Edelstahlsubstrat verursachte Peaks zu erkennen, die zu Eisen/Kohlenstoff (PDF 31-619) bzw. Eisen/Chrom (PDF 34-396) gehören. Zudem scheint eine leichte Oxidation des Substrates während der Wärmebehandlung stattzufinden, die zur Bildung von Eisen- bzw. Chromoxid führt. Die zusätzlichen Reflexe können durch die Bildung von CrO (PDF 6-532), FeCr_2O_4 (PDF 24-511) und Fe_2O_3 (PDF 13-532) erklärt werden.

Als nächstes werden Kompositschichten mit inkorporierten Wolframdisulfid-Partikeln untersucht. Dabei zeigt sich bezüglich der Aluminiumoxidphase kein signifikanter Unterschied zu den reinen Al_2O_3 -Schichten. Ebenso wird zum Vergleich das Diffraktogramm von WS_2 -Pulver mit fullerenartiger Struktur aufgenommen. Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft die Diffraktogramme zweier Kompositschichten sowie des WS_2 -Pulvers.

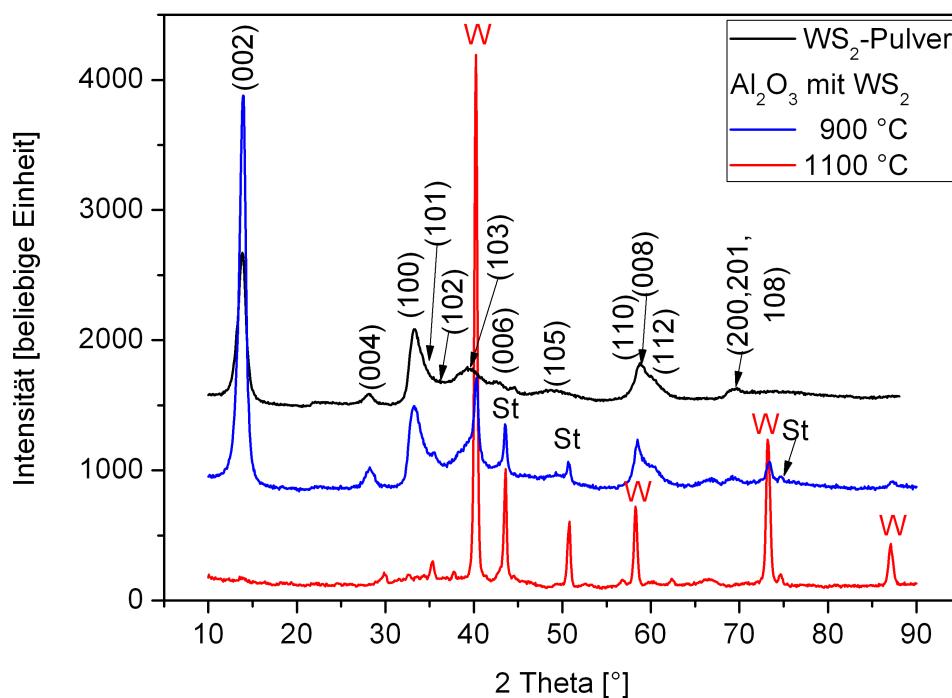


Abbildung 4.4: Im Diffraktogramm einer bei 900 °C getemperten Aluminiumoxidschicht mit 30 Gew.-% WS_2 -Anteil sind deutlich die für 2H- WS_2 typischen Peaks zu erkennen, wie der Vergleich mit dem Diffraktogramm des fullerenartigen Wolframdisulfid-Pulvers zeigt. In der bei 1100 °C getemperten Kompositschicht hat sich dagegen das ursprünglich enthaltene Wolframdisulfid zersetzt, so dass die Schicht nun atomares Wolfram enthält. Durch das Edelstahlsubstrat hervorgerufene Peaks sind mit St bezeichnet.

Dem für das Wolframdisulfid-Pulver aufgenommenen Diffraktogramm lässt sich die hexagonale 2H- WS_2 -Struktur zuordnen (PDF 8-0237). Dessen charakteristische Linien können auch im

Diffraktogramm der bei 900 °C getemperten Kompositschicht (Probennummer 204) deutlich beobachtet werden. Bei der bei 1100 °C präparierten Kompositschicht aus der selben Probenserie (Probennummer 205) können dagegen die Wolframdisulfidpeaks im Diffraktogramm nicht mehr identifiziert werden. Stattdessen zeigen sich die für atomares Wolfram typischen Linien (nach PDF 4-806). Einen Hinweis auf die Bildung von Wolframoxiden wie WO_3 , WO_2 oder W_3O gibt es jedoch nicht.

Die XRD-Messungen geben einen ersten Hinweis auf den quantitativen WS_2 -Gehalt. Die in Abbildung 4.4 gezeigten Schichten wurden unter Verwendung des Dispergators CTAB hergestellt. Zum Vergleich wurden auch Proben aus anderen Serien untersucht, die ohne Verwendung von CTAB hergestellt wurden (Proben Nr. 7,9,11,42). In diesen Fällen sind die WS_2 -Peaks vergleichsweise schwächer ausgeprägt.

Ormosilschichten

Die Kristallstruktur von insgesamt sechs Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid wird mit Hilfe von GI-XRD untersucht. Die Diffraktogramme von drei WS_2 -haltigen Kompositschichten, die bei Temperaturen von 150 °C (Nr. 83) und 350 °C (Nr. 88) in Luft und bei 900 °C (Nr. 135) in Vakuum getempert wurden, sind zusammen mit dem Ergebnis für anorganisches fullerenartiges Wolframdisulfid in Abbildung 4.5 dargestellt. Im Gegensatz zur (teil-)kristallinen Aluminiumoxidmatrix scheint die Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid bei allen untersuchten Schichten amorph zu sein. In den Diffraktogrammen verursacht das Siliziumoxid lediglich einen breiten Peak bei einem Winkel 2 Theta von 20 ° bis 25°. Im Fall der bei 150 °C getemperten Kompositschicht (Probennummer 83), deren Diffraktogramm in Abb. 4.5 dargestellt ist, wurde für die Präparation ein Sol verwendet, welches keine kolloidalen SiO_2 -Partikel enthielt, sondern lediglich auf in Wasser und Ethanol dispergiertem Glymo und Ethylendiamin basierte. Eine vergleichende Untersuchung mit einer ebenfalls bei 150 °C getemperten Kompositschicht (Probennummer 80), deren Matrix aus Glymo und SiO_2 -Partikeln besteht, zeigt keinen signifikanten Unterschied im Diffraktogramm. Bei den bei 150 °C und 350 °C in Luft sowie bei der bei 900 °C in Vakuum getemperten Kompositschicht sind deutlich die für das Wolframdisulfid typischen Reflexe sichtbar. Bei der letzten Probe ist zusätzlich atomares Wolfram detektierbar. Desweiteren wurde eine Kompositschicht untersucht (Nr. 130), die bei 400 °C in Luft getempert wurde. In dieser Schicht ist - zumindest bei den gewählten Messparametern - kein Wolframdisulfid mittels Röntgenbeugung mehr detektierbar.

Bei einigen Schichten erscheinen im Diffraktogramm durch das Edelstahlsubstrat verursachte Peaks. Insbesondere bei den bei 900 °C getemperten Schichten zeigen sich auch wie bei den Aluminiumoxidschichten durch teilweise Oxidation des Stahls verursachte Reflexe. Die Untersuchung einer reinen, bei 900 °C getemperten Ormosilschicht (Nr. 142) bestätigt, dass die entstandenen Oxide des Edelstahls die gleichen wie im Fall der Aluminiumoxidschichten sind.

4.2.2 WS_2 -Gehalt der Kompositschichten

Aluminiumoxidschichten

Der Wolframdisulfidgehalt mehrerer Kompositschichten aus verschiedenen Probenserien mit einer Aluminiumoxidmatrix wird mittels Röntgenfluoreszenz bzw. in zwei Fällen auch mit Hilfe von Rutherforddrückstreuung (RBS) gemessen. Tabelle 4.5 enthält eine Übersicht der gemessenen Schichtdicken und des WS_2 -Gehalts.

Der Wolframdisulfidgehalt der zwei ersten Kompositschichten (Nr. 5 und 9), die ohne Verwendung des Dispergators CTAB präpariert wurden, beträgt lediglich 1 Gew.-% bzw. 2 Gew.-%,

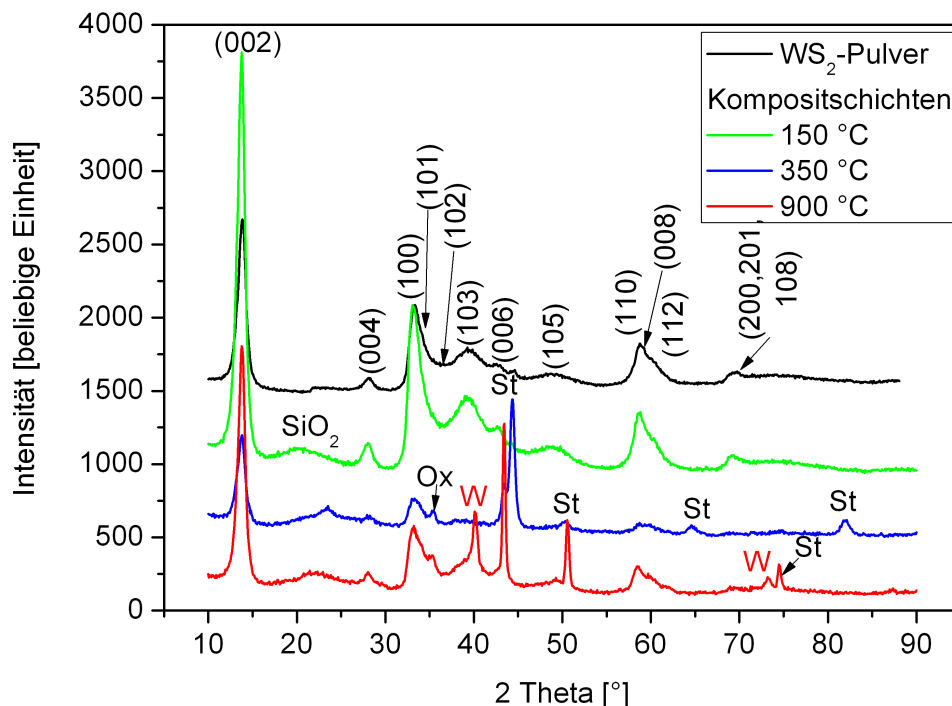


Abbildung 4.5: Ergebnis der XRD-Messung von drei mit WS_2 -Partikeln dotierten Ormosilschichten (Nr. 83, 88 und 135), die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden. Zum Vergleich ist das Diffraktogramm von fullerenartigem WS_2 -Pulver abgebildet. Die für Wolframdisulfid typischen Reflexe sind auch in den Diffraktogrammen der ansonsten weitgehend amorphen Ormosilschichten enthalten. Lediglich bei der bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ präparierten Schicht kann auch atomares Wolfram detektiert werden. Einige der Reflexe rühren vom verwendeten Stahlsubstrat her (St) bzw. von Oxiden der Stahlbestandteile (Ox).

obwohl der WS_2 -Anteil am Feststoffgehalt im Sol um einen Faktor 10 größer war. Dies trifft auch für die nächste untersuchte Schicht zu (Nr. 42), deren WS_2 -Gehalt so gering ist, dass er quantitativ nicht mittels XRF bestimmt werden kann. Zwei der untersuchten Schichten (Nr. 204 und 212) wurden unter Verwendung von CTAB präpariert. Hier ist der Wolframdisulfidgehalt in den Schichten deutlich höher und beträgt 30 Gew.-% bzw. 26 Gew.-%, womit er jedoch noch unter dem nominellen Gehalt im Sol von etwa 66 Gew.-% liegt. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich der WS_2 -Anteil im Sol auf den Feststoffgehalt bezieht und sich bei der Ausbildung der Al_2O_3 -Matrix aus dem Aluminiumhydroxid (Al-O-OH) noch Wasser abspaltet.

In Tabelle 4.5 nicht aufgeführt ist eine weitere untersuchte Kompositschicht (Nr. 217), die bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurde. Die Röntgenbeugungs-Messung dieser Schicht zeigt, dass statt WS_2 in der Schicht nur Wolfram nachweisbar ist (siehe Abschnitt 4.2.1). Die danach durchgeführte Röntgenfluoreszenz-Messung liefert für diese Schicht nun eine ähnliche Wolfram-Flächenmasse wie für die in der selben Probenserie hergestellte, aber nur bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ getemperte Probe 212. Dies deutet darauf hin, dass in der Schicht Nr. 217 ursprünglich ein WS_2 -Gehalt von der selben Größenordnung enthalten war, wobei sich das Sulfid durch die Wärmebehandlung jedoch zu Wolfram umgesetzt hat.

Probe	Serie	Schichtdicke (μm)	Dispergator	WS ₂ -Anteil Schicht (Gew.-%)	(Vol.-%)	Methode
5	2	0,8	-	2	1	RBS
9	3	1,0	-	2	1	RBS
42	6	1,2	-	mit XRF quantitativ nicht messbar		
204	19	2,0	CTAB	30	19	XRF
212	20	1,8	CTAB	26	16	XRF

Tabelle 4.5: *Tatsächlicher WS₂-Gehalt in Al₂O₃-basierten Kompositschichten. Bei den Proben 5 und 9 erfolgte die Messung mit Hilfe von Rutherford-Rückstreuung, während bei den Proben 42, 204 und 212 der WS₂-Gehalt über Röntgenfluoreszenz gemessen wurde.*

Ormosilschichten

Bei den Kompositschichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid erfolgt die Bestimmung des Wolframdisulfidgehaltes über XRF-Messungen (siehe Tabelle 4.6). Eine Reihe von Schichten aus verschiedenen Probenserien und mit unterschiedlichem WS₂-Gehalt im Sol wird untersucht. Der angegebene WS₂-Anteil im Sol bezieht sich dabei auf das Gesamtgewicht von WS₂ und kolloidalem SiO₂, ohne Berücksichtigung der weiteren Solbestandteile wie Glymo und Ethylendiamin. Insbesondere das Glymo trägt jedoch auch zum späteren SiO₂-Anteil in den fertigen Schichten bei. In allen Fällen wurde der Dispergator CTAB verwendet.

Probe	Serie	Schichtdicke (μm)	WS ₂ -Anteil Sol (Gew.-%)	WS ₂ -Anteil Schicht (Gew.-%)	(Vol.-%)
51	9*	1,3	18	6	2
53	9*	1,4	18	7	2
80	14	3,7	33	20	7
88	14	1,6	33	22	8
156	17a	5,8	50	15	5
155	17a	2,5	50	30	11
165	17b	5,0	66	22	8
162	17b	2,8	66	35	14
168	17b	4,8	66	26	10
154	18	6,1	50	14	5
158	18	3,0	50	30	11

Tabelle 4.6: *Mittels XRF gemessener WS₂-Anteil in den Kompositschichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid.*

Der WS₂-Gehalt in den Schichten reicht von 6 Gew.-% für Probe 51 mit einem WS₂-Anteil im Sol von 18 Gew.-% bis hin zu maximal 35 Gew.-% für Probe 162 mit einem WS₂-Anteil im Sol von 66 Gew.-%. Generell lässt sich eine Zunahme des WS₂-Anteils in den Kompositschichten mit steigendem Wolframdisulfidgehalt im Sol beobachten, wobei jedoch eine zum Teil recht hohe Schwankung zwischen verschiedenen Schichten aus einer Serie auftritt, wie z. B. bei Probe 154 mit 14 Gew.-% und Probe 158 mit 30 Gew.-% WS₂.

4.2.3 Morphologie der Kompositschichten

Die Morphologie der Kompositschichten und die laterale Verteilung der Wolframdisulfid-Partikel in den zwei verschiedenen Matrix-Typen werden mit Hilfe von Rasterelektronenmikrosko-

pie (REM) untersucht. Ergänzend werden an ausgewählten Punkten auf der Probenoberfläche EDX-Spektren aufgenommen, um die dortige Zusammensetzung der Schicht zu untersuchen.

Aluminiumoxidschichten

Als erstes werden eine Al_2O_3 -Schicht ohne WS_2 -Partikel (Probennummer 46) sowie mehrere Schichten mit einem Wolframdisulfidanteil von nicht mehr als einigen Gewichtsprozent (Nr. 3,5,7,9,45) mit dem REM untersucht. Bei den untersuchten Kompositschichten werden zudem EDX-Spektren aufgenommen, die neben Aluminium und Sauerstoff auch das Vorkommen von Wolfram und Schwefel in den Schichten nachweisen. Insbesondere in den Bereichen, die auf den REM-Bildern hell erscheinen, ist dies der Fall. Dies entspricht der Erwartung, dass Wolfram aufgrund der hohen Ordnungszahl im Elektronenstrahl verhältnismäßig stark angeregt wird. Somit können die auf den Aufnahmen hell erscheinenden Partikel als WS_2 -Teilchen identifiziert werden, während die Al_2O_3 -Matrix auf den REM-Bildern dunkler ist. Zum Teil werden in den EDX-Spektren auch Elemente des Edelstahlsubstrates wie Eisen, Chrom, Nickel und Titan sowie Kohlenstoff detektiert.

Die Oberflächenstruktur der reinen Al_2O_3 -Schicht (Nr. 46) und einer WS_2 -haltigen Kompositschicht (Nr. 45) aus der selben Probenserie werden mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV untersucht. Bei der dotierten Schicht wirkt die Oberfläche etwas rauer. WS_2 -Agglomerate von etwa 300 nm bis zu 2 μm Durchmesser sind in lateraler Richtung gleichmäßig verteilt, zudem scheinen sich einige Partikel direkt an der Oberfläche zu befinden.

Mit einer Elektronenenergie von 10 keV werden die übrigen Kompositschichten untersucht, um Aufschluss über die Verteilung der WS_2 -Teilchen in den Schichten zu erhalten. Für Probe 3 aus der ersten Probenserie ergibt sich dabei eine sehr homogene Dispersion kleiner WS_2 -Agglomerate sowie auch von Einzelpartikeln. In Abbildung 4.6 ist exemplarisch eine Aufnahme dargestellt. Die Oberflächenstruktur der Schicht, die eine recht hohe Schichtdicke von $(3,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$ aufweist und auf einem ungeläpptem Stahlsubstrat abgeschieden wurde, scheint - abgesehen von wenigen Schichtfehlern (wie auch in 4.6 zu erkennen ist) - relativ glatt zu sein.

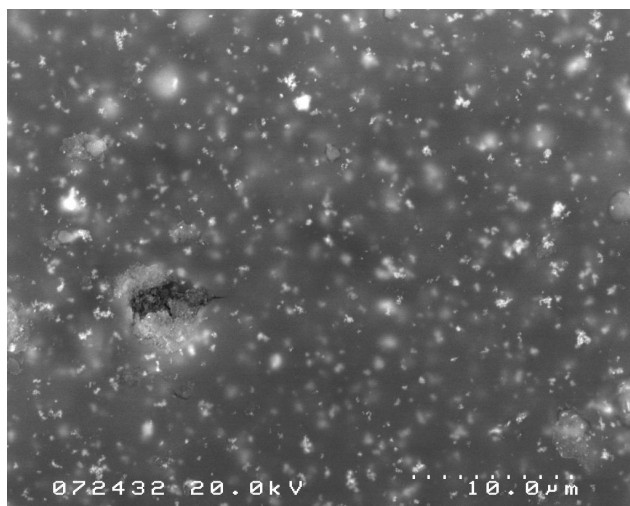


Abbildung 4.6: *Mitels Rasterelektronenmikroskopie gemachte Aufnahme einer Al_2O_3 -Kompositschicht (Nr.3) mit geringem WS_2 -Gehalt: Es zeigt sich eine homogene Verteilung von einzelnen WS_2 -Partikeln und kleinen Agglomeraten.*

Bei den zwei Kompositschichten (Nr. 7 und 9) der dritten Probenserie, die auf sehr rauen Substraten abgeschieden wurden, wirkt die Oberfläche dagegen recht rau und weist zudem Risse von etwa 5 μm bis 25 μm Länge auf. Ein feines Netz von Rissen lässt sich auch bei Probe 5 beobachten, die außerdem transparent erscheint, so dass Strukturen des Stahlsubstrates zu erkennen sind. Bei der Präparation dieser Schicht mit einer verhältnismäßig geringen Schichtdicke von nur $(0,8 \pm 0,1) \mu\text{m}$ erfolgte vor dem Tempern bei 900 °C ein vorheriges Kalzinieren

bei 250 °C. Die in der Schicht enthaltenen 2 Gew.-% WS_2 (siehe Abschnitt 4.2.2) liegen wie bei den anderen Kompositschichten als kleine Agglomerate vor.

Drei Kompositschichten mit einem höheren Wolframdisulfidanteil von etwa 26 Gew.-% werden ebenfalls mit dem REM untersucht. Diese Schichten wurden bei verschiedenen Temperaturen präpariert: bei 600 °C (Probe 212), bei 900 °C (Probe 211) und bei 1100 °C (Probe 217). In Abbildung 4.7 sind Aufnahmen der Schichten dargestellt, die bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von 10 kV entstanden.

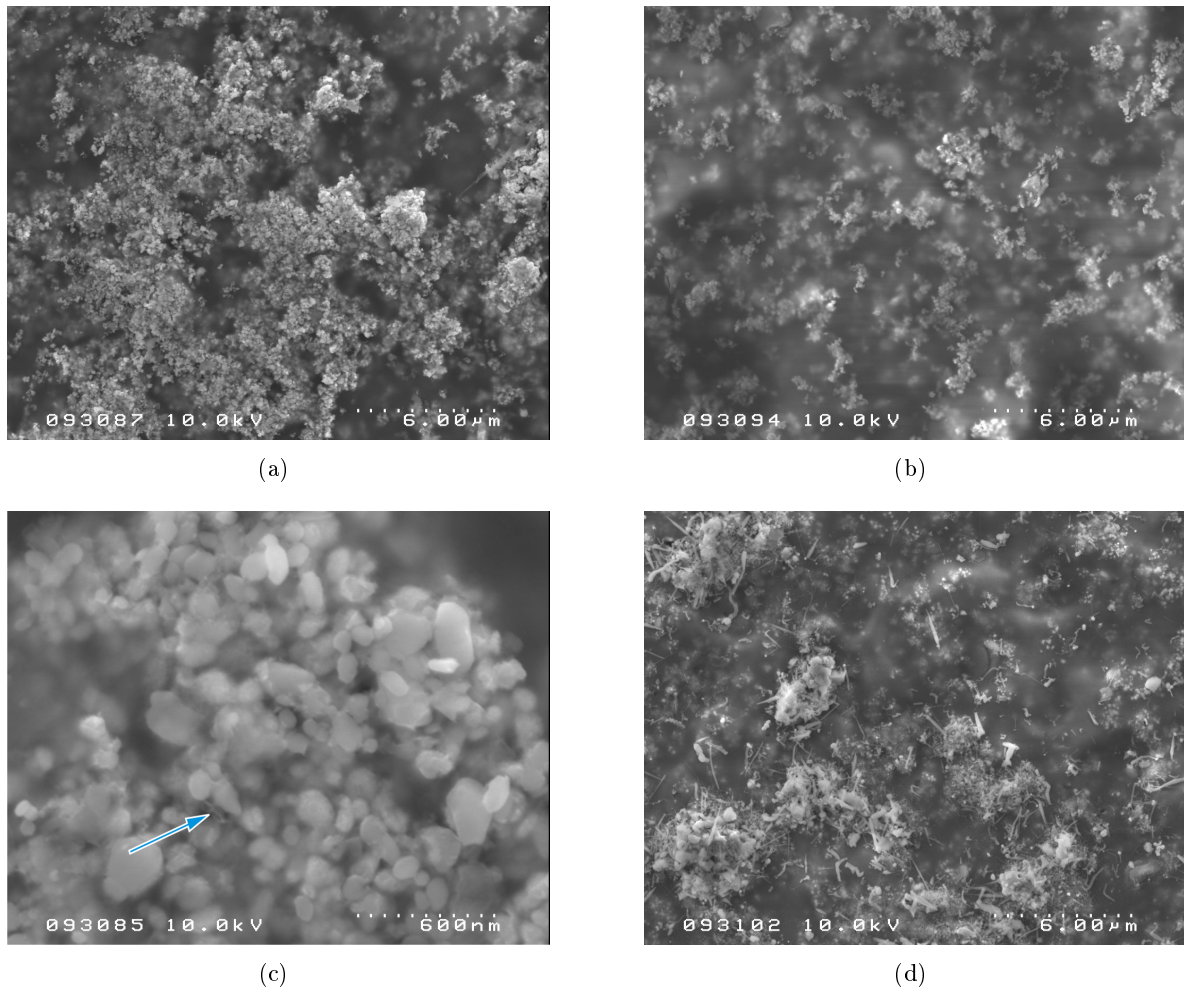


Abbildung 4.7: REM-Bilder von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ -Kompositschichten mit höherem WS_2 -Gehalt, die bei verschiedenen Temperaturen präpariert wurden: In 4.7(a) bei 600 °C (Probe 212) und in 4.7(b) bei 900 °C (Nr. 211). 4.7(c) stellt ein Agglomerat aus WS_2 -Partikeln in Probe 211 dar, bei dem vereinzelt abgescherter WS_2 -Lagen zu erkennen sind (siehe Pfeil). 4.7(d) zeigt die bei 1100 °C getemperte Kompositschicht (Nr. 217), in der sich die ursprünglich enthaltenen WS_2 -Partikel teilweise zersetzt haben.

Bei den Schichten Nr. 212 und 211 ist das Vorhandensein von recht großen WS_2 -Agglomeraten zu beobachten. Die Verteilung dieser Agglomerate erscheint stellenweise relativ homogen (siehe 4.7(a)), während an anderen Stellen die Zusammensetzung der Schicht inhomogener wirkt (siehe 4.7(b)). Bei höheren Auflösungen lassen sich die typischen Vielflächler-Formen von fullerenartigem Wolframdisulfid ausmachen (Abbildung 4.7(c)). Der Großteil der Partikel wirkt unbeschädigt, nur vereinzelt scheinen abgescherter WS_2 -Lagen vorhanden zu sein.

Die mit einer Anregungsenergie von 10 keV aufgenommenen EDX-Spektren zeigen wiederum insbesondere in den hell erscheinenden Bereichen das Vorhandensein von Wolfram und Schwefel, während in den dunkleren Bereichen Aluminium und Sauerstoff überwiegen (siehe Abbildung 4.8). Elemente des Edelstahlsubstrates können bei den Proben 212 und 211 in den Spektren nicht nachgewiesen werden.

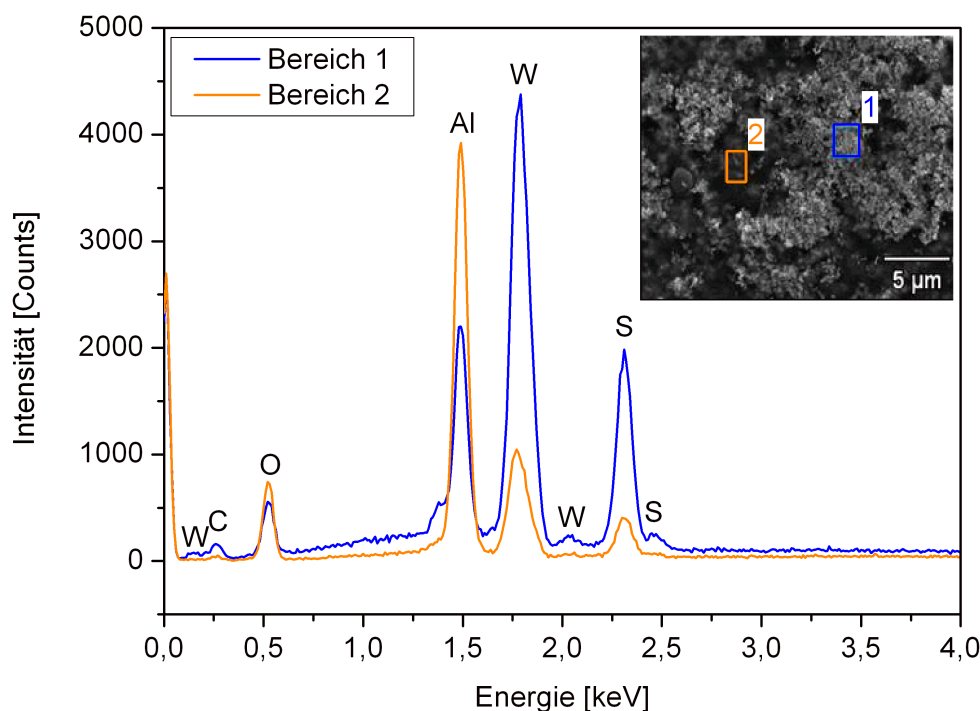


Abbildung 4.8: EDX-Spektren einer bei 600 °C getemperten Al_2O_3 -Schicht mit eingebetteten WS_2 -Partikeln: Das Spektrum des im REM-Bild hell erscheinenden Bereiches 1 zeigt einen verhältnismäßig hohen Wolfram- und Schwefelanteil, während das Spektrum des dunkleren Bereiches 2 vom Aluminiumpeak dominiert wird.

Für die bei 1100 °C getemperte Kompositschicht (Nr. 217) ergibt sich ein anderes Resultat: In den REM-Aufnahmen sind Partikel mit einer für anorganische Fullerene typischen Form nicht auszumachen, stattdessen zeigen sich stäbchenförmige Strukturen auf der Probenoberfläche (siehe Abbildung 4.7(d)). In den EDX-Spektren dieser Schicht werden Aluminium, Sauerstoff, Wolfram, Chrom und in deutlich geringem Maße Eisen und Schwefel detektiert. Dies scheint das Ergebnis der XRD-Messung zu bestätigen, dass sich das WS_2 zumindest teilweise zu atomarem Wolfram zersetzt hat. Zudem scheint eine Diffusion des Chroms durch die Schicht hindurch stattgefunden zu haben.

Ormosilschichten

Mit dem Rasterelektronenmikroskop werden zwei Schichten aus organisch modifiziertem Siliziumoxid mit eingebetteten WS_2 -Partikeln untersucht. Die erste Schicht (Probe 165) wurde bei 150 °C präpariert und enthält 22 Gew.-% Wolframdisulfid, die andere Schicht bei 300 °C mit einem WS_2 -Anteil von 35 Gew.-%. In Abbildung 4.9 sind zwei Aufnahmen mit unter-

schiedlicher Vergrößerung dargestellt. Bei beiden Kompositschichten lässt sich auf den REM-Bildern eine homogene Verteilung von kleinen WS_2 -Agglomeraten mit bis zu einem Mikrometer Durchmesser sowie von Einzelpartikeln beobachten.

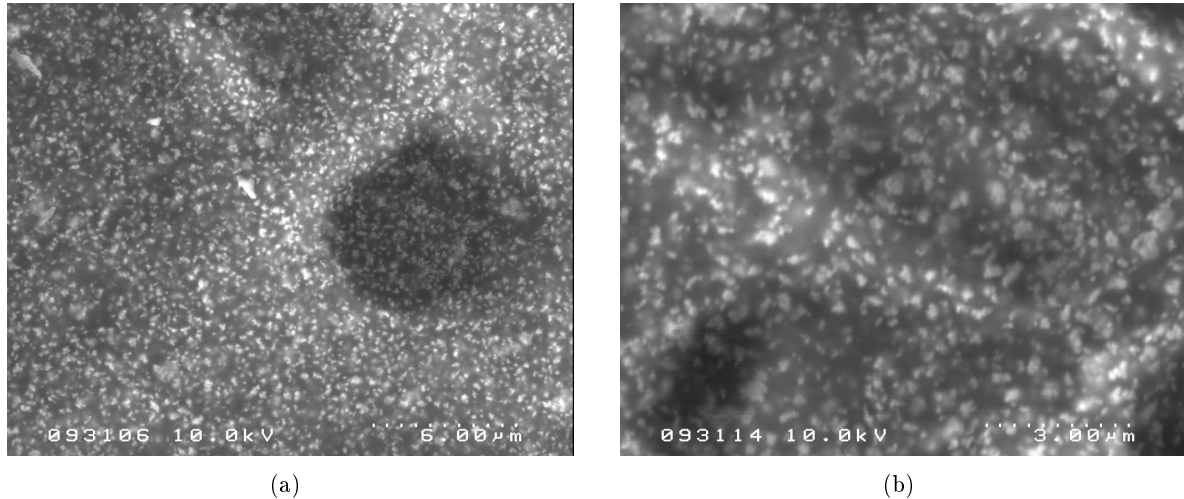


Abbildung 4.9: Auf den REM-Aufnahmen zweier Schichten mit Ormosilmatrix ist eine homogene Verteilung von kleinen WS_2 -Agglomeraten zu beobachten: Die Schicht in 4.9(a) wurde bei $150^\circ C$ präpariert (Nr.165) und in 4.9(b) bei $300^\circ C$ (Nr.162). Aufgrund von Aufladungen der Probenoberfläche während der Aufnahme ist den Bildern eine hell-dunkle Struktur überlagert.

Die mit einer maximalen Anregungsenergie von 10 keV aufgenommenen EDX-Spektren der zwei Schichten zeigen das Vorhandensein von Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff sowie von Wolfram und Schwefel. Ebenso wie bei den Aluminiumoxidschichten werden Wolfram und Schwefel insbesondere in den hell erscheinenden Bereichen der Probenoberfläche detektiert, was wiederum den Schluss erlaubt, dass es sich hierbei um die fullerenartigen WS_2 -Partikel handelt. In Abbildung 4.10 sind zwei solcher EDX-Spektren für Probe 165 dargestellt.

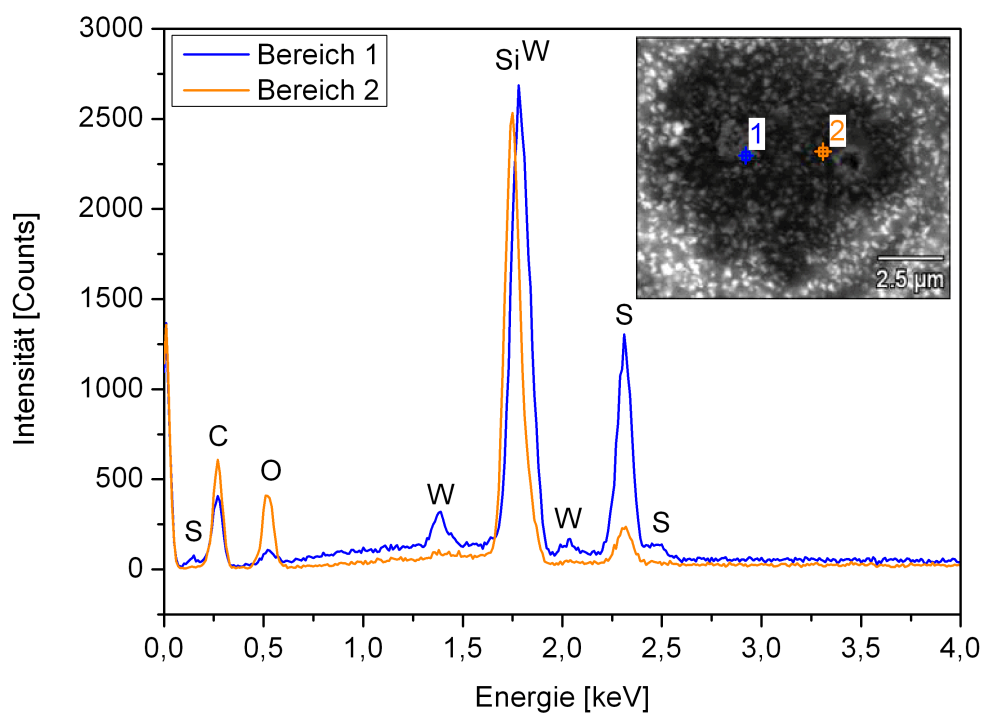


Abbildung 4.10: An zwei unterschiedlichen Punkten auf der Probenoberfläche aufgenommene EDX-Spektren einer WS_2 -haltigen Kompositschicht mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid: Das Spektrum, das heller erscheinenden Bereiches 1 zeigt einen höheren Wolfram- und Schwefelanteil als das Spektrum des dunkleren Bereiches 2.

4.2.4 Einschluss der WS_2 -Partikel in die Matrix

Die Ergebnisse der Untersuchung von Kompositschichten mit dem Transmissionselektronenmikroskop geben weiteren Aufschluss darüber, wie fullerenartige WS_2 -Partikel in eine Aluminiumoxid- bzw. organisch modifizierte Siliziumoxidmatrix eingebettet werden.

Aluminiumoxidschichten

Die untersuchte Aluminiumoxidschicht mit inkorporierten WS_2 -Partikeln (Probe 211) wurde auf einem Edelstahlsubstrat abgeschieden und bei 900 °C getempert. Für die TEM-Analyse erfolgt die Präparation eines Querschnitts mittels der FIB-Technik. Abbildung 4.11 enthält eine Aufnahme, auf der die Verteilung der WS_2 -Partikel in der Schicht zu sehen ist.

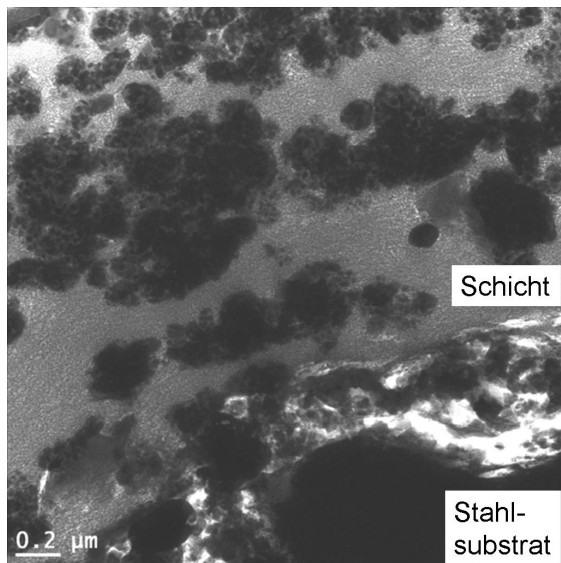


Abbildung 4.11: TEM-Aufnahme einer Aluminiumoxidschicht mit WS_2 -Partikeln auf einem Edelstahlsubstrat (Probe 211). Die WS_2 -Partikel liegen hauptsächlich in Form von Agglomeraten vor. Innerhalb der Matrix sowie an der Grenzfläche zum Stahl sind weiß erscheinende Blasen zu sehen.

Die Wolframdisulfidteilchen erscheinen auf den Aufnahmen aufgrund der hohen Ordnungszahl des Wolframs dunkel und liegen hauptsächlich in Form von Agglomeraten mit etwa einem Mikrometer Durchmesser vor. An der Grenzfläche zum Stahlsubstrat sowie zum Teil in der Aluminiumoxidmatrix im Bereich größerer Kristallite können auf den Aufnahmen weiß erscheinende Stellen beobachtet werden, die als Blasen bzw. Poren identifiziert werden können. Zwischen Al_2O_3 -Matrix und WS_2 -Partikeln ist dies jedoch nicht der Fall, beide Phasen schließen dicht aneinander an. Auf Aufnahmen mit höherer Vergrößerung lassen sich die Netzebenen des Wolframdisulfids mit etwa $(0,62 \pm 0,02)$ nm Abstand beobachten (siehe Abb. 4.12).

Die einkristallinen Bereiche in der Matrix sind relativ klein und weisen zumeist einen Durchmesser von wenigen Nanometern auf. Mit Hilfe von Röntgenbeugung wird die Phase der Aluminiumoxidmatrix einmal in der Nähe der Oberfläche und einmal in der Schichtmitte bestimmt. Es zeigt sich, dass die Matrix vor allem aus $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht, jedoch auch kleinere Mengen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ enthalten kann. Diese Phasenzuordnung ist jedoch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Es werden nämlich keine Einkristallbeugungsmuster, sondern nur Ringdiagramme erzeugt, weil zum Einen die einkristallinen Bereiche sehr klein und zum Anderen die Matrix im Elektronenstrahl mit einer Energie von 200 keV nicht stabil ist. Zum Teil kommt es während der Messung zu einer Fleckenbildung in der Matrix und einer Zerstörung der Mikrostruktur.

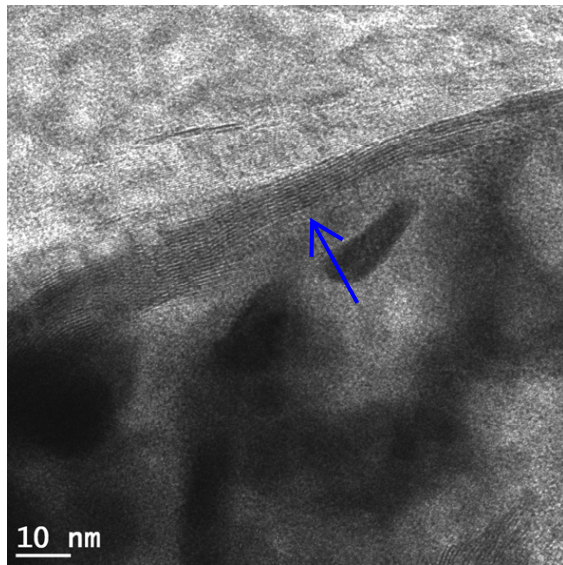


Abbildung 4.12: Bei höherer Auflösung sind einzelne Netzebenen des Wolframdisulfids zu beobachten (siehe Pfeil in Bild 4.12). Einkristalline Bereiche in der Matrix (oben im Bild) sind relativ klein und weisen höchstens einige Nanometer Durchmesser auf.

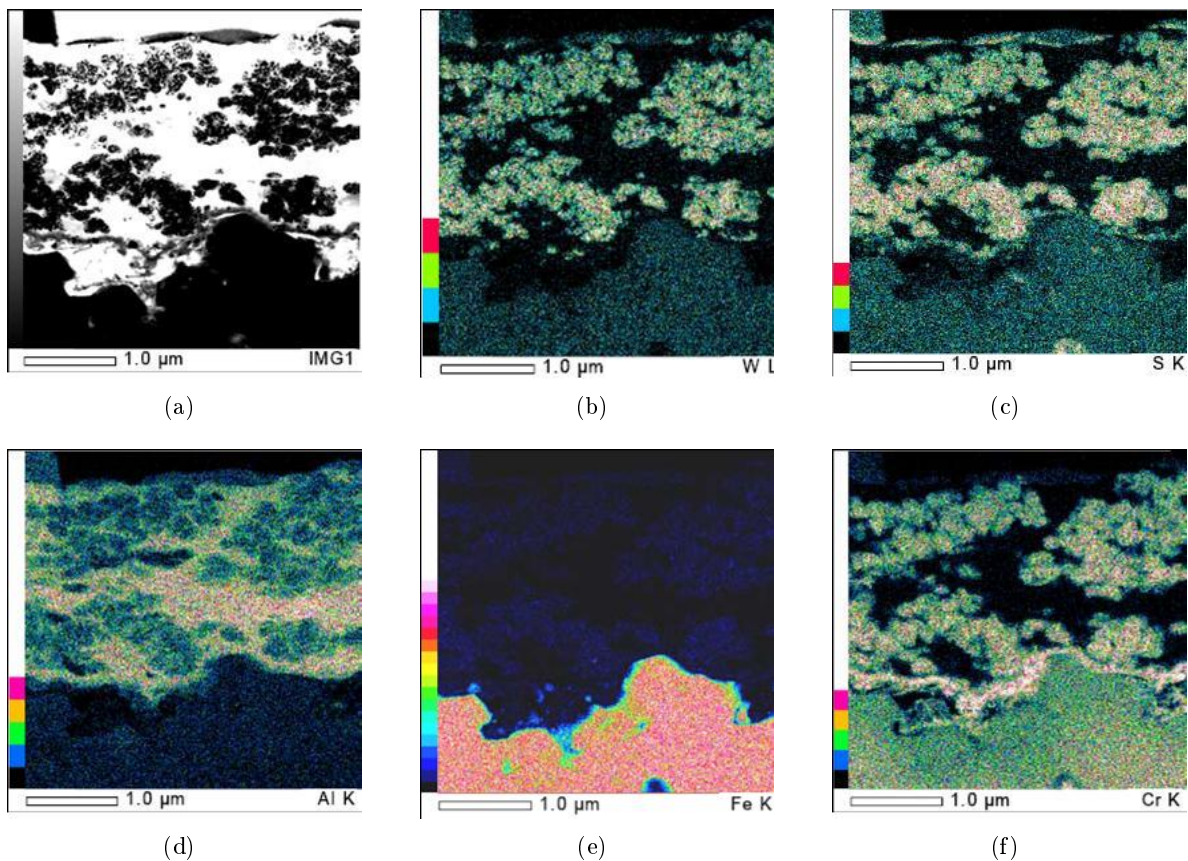


Abbildung 4.13: Elementverteilung in einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ -Kompositschicht: In der hell erscheinenden Matrix wird Aluminium nachgewiesen (4.13(d)), während Wolfram und Schwefel in den dunklen Bereichen detektiert werden (4.13(b) und 4.13(c)). In der an die WS_2 -Partikel angrenzenden Zone werden ebenfalls Schwefel sowie zudem Chrom und Eisen nachgewiesen (4.13(f) und 4.13(e)).

Eine rasterförmige EDX-Untersuchung zeigt die Elementverteilung innerhalb der Komposit-schicht. In Abbildung 4.13 sind die Verteilungen für Aluminium, Wolfram, Schwefel, Chrom und Eisen dargestellt. Im Bereich der dunkel erscheinenden Partikel werden wie erwartet hauptsächlich Wolfram und Schwefel detektiert, während in den hellen Bereichen der Matrix Aluminium dominiert. In der unmittelbaren Nähe der Partikel werden deutlich höhere Konzentrationen von Schwefel sowie von Chrom und Eisen, die vermutlich aus dem Substrat hochdiffundiert sind, als im Rest der Matrix gemessen. Auch an der Grenzfläche zum Substrat ist relativ viel Chrom enthalten. Nicht abgebildet in Abb. 4.13 ist die Verteilung des Sauerstoffs, die über die gesamte Tiefe der Schicht sehr gleichmäßig ist und auch im Bereich der Partikel kaum abnimmt. Desweiteren werden in der Schicht Kohlenstoff und Spuren von Molybdän und Mangan, die ebenfalls im Edelstahl enthalten sind, sowie insbesondere im Bereich größerer Kristallite in der Matrix auch Silizium nachgewiesen.

Ormosilschichten

Zwei Komposit-schichten mit einer organisch modifizierten Siliziumoxidmatrix und darin eingebetteten Wolframdisulfid-Partikeln werden mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die erste Schicht (Probe Si_10) wurde auf einem Siliziumwafer abgeschieden und bei 300 °C getempert. Für die Untersuchung am MFA in Budapest werden zwei Stücke der Probe aufeinander geklebt. In Abbildung 4.14 ist ein Querschnitt der so präparierten Probe zu sehen.

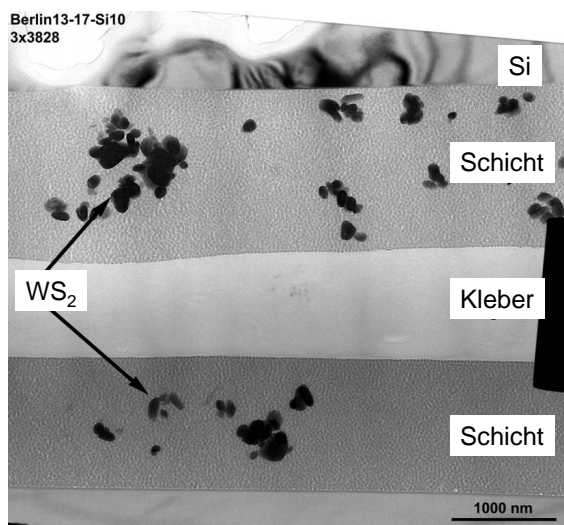


Abbildung 4.14: TEM-Bild einer Ormosil-schicht mit fullerentypischem WS_2 auf einem Siliziumsubstrat (Probe Si_10), wobei für die Präparation zwei Stücke der Probe aufeinander geklebt wurden. Einzelne WS_2 -Partikel und kleinere Agglomerate liegen in der Matrix in vertikaler und lateraler Richtung relativ homogen verteilt vor.

Die WS_2 -Partikel liegen entweder als kleine Agglomerate von bis zu einem Mikrometer Durchmesser oder als Einzelpartikel in der Schicht vor und sind sowohl in lateraler Richtung als auch in der Tiefe relativ homogen verteilt. Die Schicht weist eine glatte Oberfläche auf, die WS_2 -Partikel sind gut von der Matrix bedeckt und ragen nicht an der Oberfläche aus der Ormosilmatrix heraus. Auf Aufnahmen mit höherer Vergrößerung (siehe Abbildung 4.15) zeigt sich, dass die typische Vielflächlerform der Partikel intakt ist. Ormosilmatrix und WS_2 -Partikel schließen dicht aneinander an, im Grenzbereich sind keine Poren oder dunkle Schatten zu beobachten, die z. B. auf Diffusionsvorgänge oder eine Störung bei der Ausbildung der Ormosilmatrix während der Präparation hinweisen könnten. Auch zwischen den WS_2 -Partikeln innerhalb eines Agglomerates ist kein Übergangsbereich zu beobachten.

Auf den Aufnahmen lässt sich eine Unterstruktur der Matrix erkennen, die aus runden Bereichen mit hoher Dichte und einem Durchmesser von etwa 20 nm bis 30 nm, was der Größe der

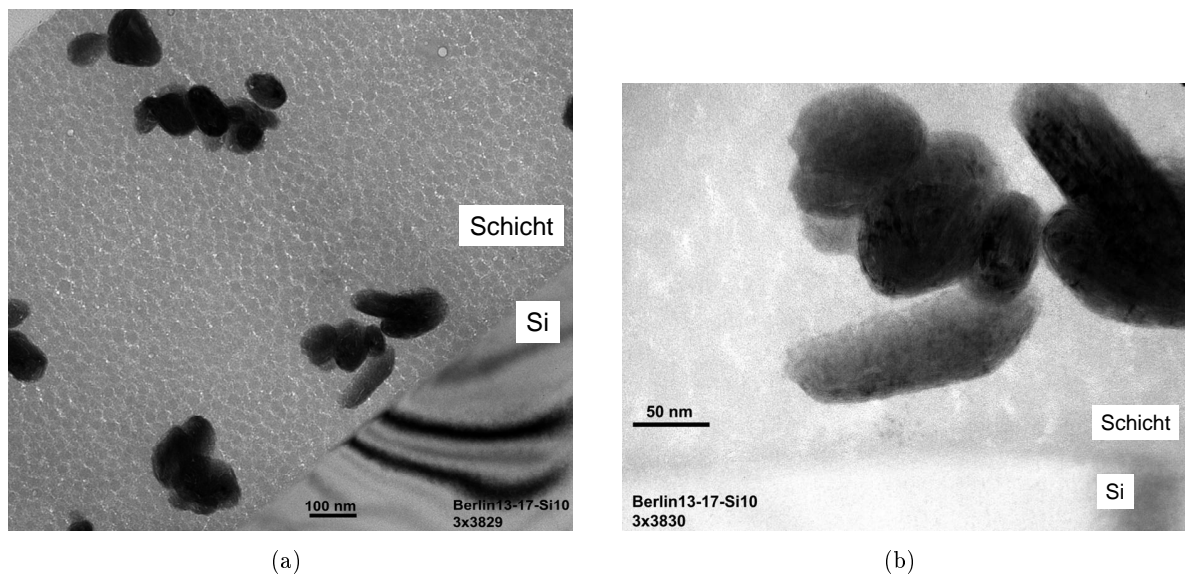


Abbildung 4.15: Die WS_2 -Partikel wirken unbeschädigt und sind gut in die Ormosilmatrix eingebettet; an der Grenzfläche zur Matrix sind keine Poren sichtbar. Die Matrix weist eine Unterstruktur auf, die aus runden Bereichen von etwa 20 nm bis 30 nm Durchmesser und hoher Dichte sowie Zwischenräumen mit geringerer Dichte besteht (siehe 4.15(a)).

im Ausgangssol enthaltenen SiO_2 -Partikel entspricht, sowie Zwischenräumen mit geringerer Dichte besteht. Diese Zwischenräume erscheinen auf den Bildern sehr hell; eventuell enthalten sie kleine Blasen von Nanometer-Größe.

Die zweite untersuchte Ormosilschicht mit eingebetteten WS_2 -Partikeln (Nr. 159) stammt aus einer anderen Probenserie mit einem höherem WS_2 -Gehalt und wurde auf einem Edelstahlsubstrat abgeschieden. In diesem Fall besteht die Präparation vor der Untersuchung in der BAM aus der Erzeugung eines Querschnitts mittels der FIB-Technik. Eine Aufnahme dieses Querschnitts ist in Abbildung 4.16 zu sehen.

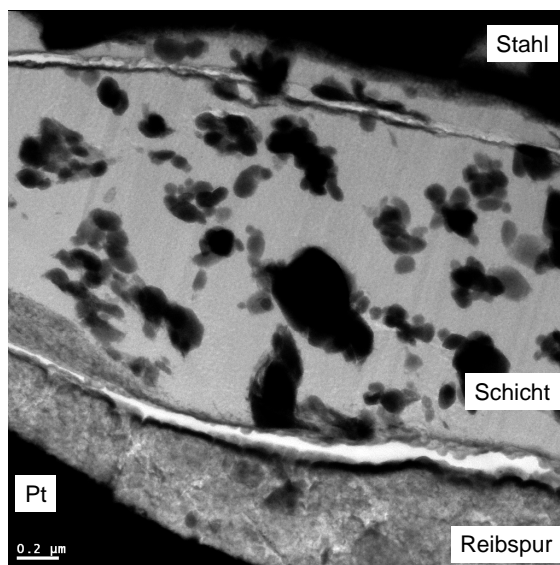
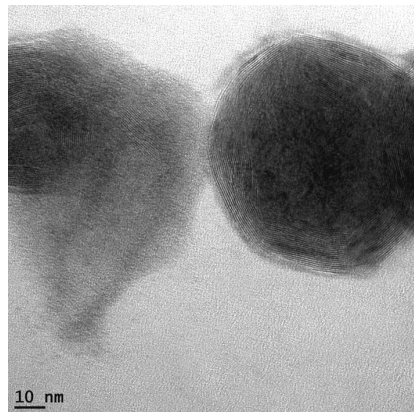


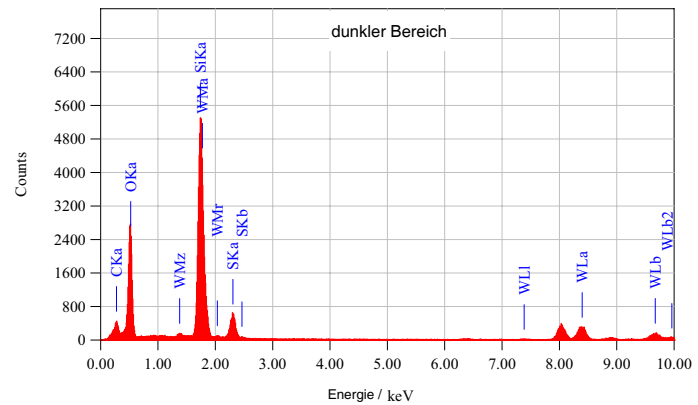
Abbildung 4.16: TEM-Aufnahme einer Ormosilschicht mit WS_2 -Partikeln auf einem Edelstahlsubstrat (Probe 159), die mit Hilfe eines FIB-Schnitts präpariert wurde. Einzelne WS_2 -Partikel und kleinere Agglomerate liegen in der Matrix in vertikaler und lateraler Richtung relativ homogen verteilt vor. Die Aufnahme entstand nach einem Tribotest, so dass in der Aufnahme auch ein Reibfilm zu sehen ist (siehe auch Abschnitt 4.4.4).

Die Wolframdisulfid-Partikel liegen wieder überwiegend in agglomerierter Form vor, wobei die Verteilung in der Schicht recht homogen ist. Für die Matrix lässt sich die selbe Unterstruktur

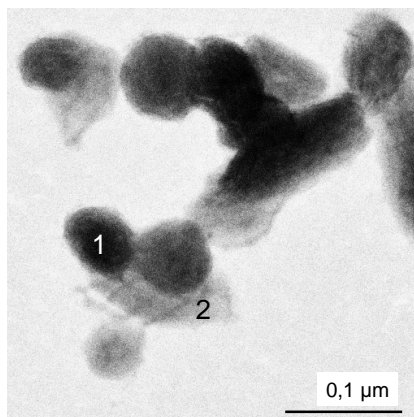
tur feststellen, wie bei der zuvor untersuchten Schicht auf dem Siliziumsubstrat. Matrix und Partikel schließen dicht aneinander an, Poren an der Grenzfläche sind nicht zu beobachten. Auf Bildern mit hoher Vergrößerung sind die einzelnen Netzebenen des Wolframdisulfids zu erkennen (siehe Abbildung 4.17(a)).



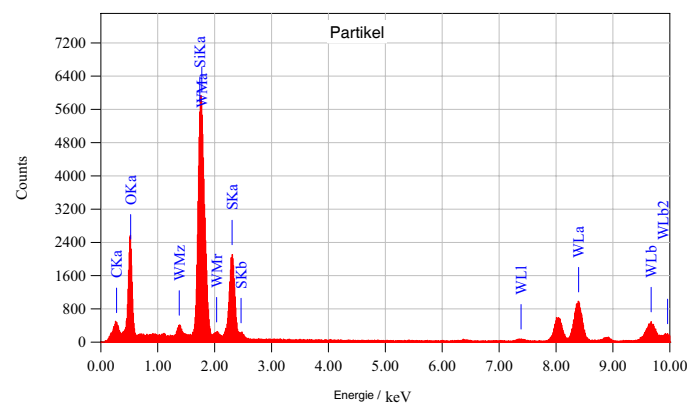
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.17: TEM-Aufnahmen einer Kompositschicht mit Ormosilmatrix: Um einige WS_2 -Partikel herum erscheinen dunkle Schatten. Das EDX-Spektrum eines solchen Bereiches (2) ist in 4.17(b) dargestellt und weist auf die Präsenz von Schwefel in der partikelnahen Matrix hin. Zum Vergleich ist darunter das Spektrum eines WS_2 -Partikels (1) zu sehen (4.17(d)). Nicht beschriftet wurde der Cu-Peak, der vom Probenhalter herrührt.

Die im Bereich der Partikel aufgenommenen EDX-Spektren enthalten neben Silizium- und Sauerstoffpeaks auch Wolfram- und Schwefellinien, während für den hell erscheinenden Bereich der Matrix nur Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff sowie teilweise Eisen in den dort aufgenommenen Spektren enthalten sind. Im Unterschied zur ersten untersuchten Schicht können um einige WS_2 -Partikel herum dunkle Schatten beobachtet werden (Abbildung 4.17). In diesem Bereich können in den EDX-Spektren auch geringe Mengen an Wolfram und Schwefel detektiert werden.

4.3 Mechanische Charakterisierung

4.3.1 Haftung auf dem Substrat

Die Haftung der Sol-Gel-Schichten mit und ohne inkorporierte anorganische Fullerene auf Substraten aus geläppter Edelstahl wird entweder mittels eines Rockwell C-Tests oder eines Ritztests untersucht.

Aluminiumoxidschichten

Im Fall der Schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid wird die Haftung auf dem Edelstahlsubstrat mit Hilfe eines Rockwell C-Tests gemessen, da sich bei den in einem Vorversuch durchgeführten Ritztests kein typisches Versagensverhalten der Al_2O_3 -Schichten ergab. Ein mittels eines Rockwell C-Tests erzeugter Eindruck in einer Al_2O_3 -Schicht mit WS_2 -Partikeln (Probe Nr. 46) ist beispielhaft in Abbildung 4.18 dargestellt.

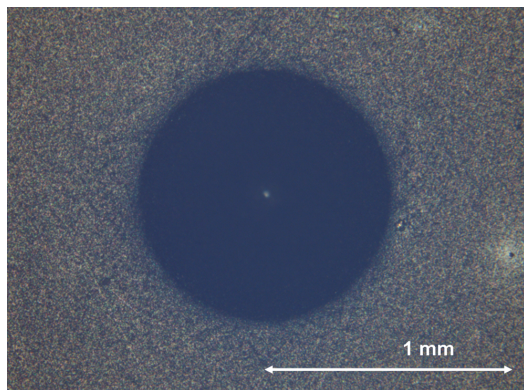


Abbildung 4.18: *Rockwell C-Test an einer Al_2O_3 -Schicht mit WS_2 -Partikeln auf Edelstahl mit guter Schichthaftung (Probe Nr. 46).*

Da sich um den Eindruck herum nur wenige feine Risse zeigen, weist diese Schicht eine gute Haftung auf und diesem Eindruck kann die Haftklasse 1 zugeordnet werden. Eine Übersicht über alle so untersuchten Schichten ist in Tabelle 4.7 gegeben. Generell zeigen die meisten Schichten eine gute Haftung auf dem Substrat, wobei einige Ausreißer vorkommen (Schichten Nr. 40, 212, 204).

Probe	Serie	Partikel	Haftklasse HF	Bemerkung
27	4	WS_2	2	
19	5	-	2	
40	6	-	5	
46	6	-	2	
42	6	WS_2	1	
215	20	-	2	bei 600 °C getempert
212	20	WS_2	4	bei 600 °C getempert
216	20	-	1-2	
204	19	WS_2	3-4	
206	19a	WS_2	1	
221	20	-	1	bei 1100 °C getempert
217	20	WS_2	1	bei 1100 °C getempert

Tabelle 4.7: *Haftung von Schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid auf einem Edelstahlsubstrat. Wenn nichts anderes angegeben ist, wurden die Schichten bei 900 °C getempert.*

Ein klarer Einfluss der Temperatur während der Wärmebehandlung der Proben auf die Schichthftung lässt sich nicht feststellen. Durch die Einbettung von WS_2 -Partikeln in die Al_2O_3 -Matrix wird die Schichthftung ebenfalls nur wenig verändert.

Ormosilschichten

Bei den Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid wird das Versagen der Schichthftung auf dem Substrat mit einem Ritztest mit steigender Last untersucht und die kritischen Lasten L_C bestimmt, bei denen eine typische Versagensform auftritt. Als Beispiel ist in Abbildung 4.8 das erstmalige Versagen einer Schicht mit eingebetteten WS_2 -Partikeln dargestellt.

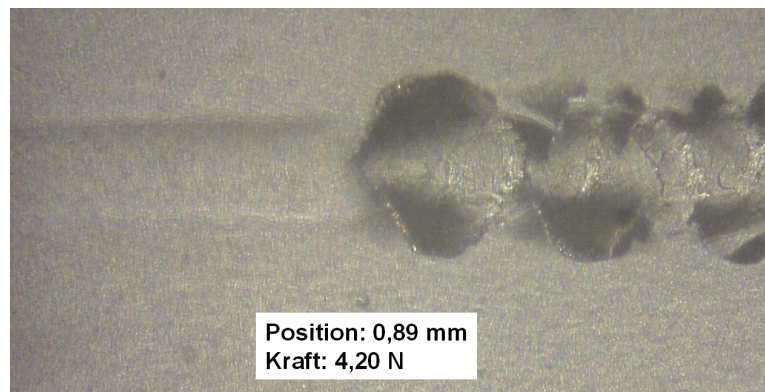


Abbildung 4.19: Versagen einer Ormosilschicht mit eingebetteten WS_2 -Partikeln auf einem Edelstahlsubstrat während eines Ritztests (Nr. 87).

Probe	Serie	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Partikel	L_{C1}	L_{C2}	Bemerkung
P2	14a	140	WS_2	3,5	4,0	Substrat: Epoxid
80	14	150	WS_2	-	4,5	
57-1	9*	200	-	3,5	10,0	
57-2	9*	200	WS_2	4,9	16,7	
143	14	250	-	-	4,4	
05g	9	250	-	10,9	15,0	Substrat: Glas
87	14	250	WS_2	-	3,8	
160	17a	250	WS_2	3,0	4,0	
163	17b	250	WS_2	2,8	3,2	
173	18a	250	WS_2	-	3,0	
159	17a	300	WS_2	5,7	6,8	
162	17b	300	WS_2	3,2	4,2	
142	14	900	-	6,2	7,4	
SiO_2_5	10	900	WS_2	6,8	8,9	
135	14	900	WS_2	4,3	6,2	

Tabelle 4.8: Kritische Lasten L_C für das Versagen von Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid, die zumeist auf geläpptem Edelstahl abgeschieden wurden.

In Tabelle 4.8 sind die ermittelten kritischen Lasten L_{C1} und L_{C2} für alle untersuchten Ormosilschichten aufgeführt. Dabei markiert die Last L_{C1} den Zeitpunkt, ab dem zum ersten Mal

kleinere Risse oder Abplatzungen in der Spur auftreten, während bei der Last L_{C2} eine massive Schädigung der Schichtstruktur auftritt. Zwischen ähnlichen Schichten sind dabei zum Teil recht hohe Unterschiede bei den ermittelten kritischen Lasten zu beobachten. Daher lässt sich ein klarer Einfluss der Temperatur der Wärmebehandlung oder der Einbettung einer größeren Menge an WS_2 -Partikeln auf die Schichthaftung aus den gemessenen Werten nicht ablesen.

4.3.2 Rauheit der Schichten

Die Rauheit der Sol-Gel-Schichten sowie der verwendeten Substrate wird mit einem mechanischen Tastschnittgerät gemessen. Aus den gemessenen Oberflächenprofilen werden der arithmetische Mittenrauwert R_a und die gemittelte Rautiefe R_z berechnet. In Tabelle 4.9 sind die Rauheitswerte R_a und R_z mit ihren Standardabweichungen für die verwendeten Substrate aus Edelstahl sowie aus Epoxid aufgeführt.

Substrat	R_a (μm)	σR_a (μm)	R_z (μm)	σR_z (μm)
unbehandelter Edelstahl	0,13	0,03	1,4	0,7
geläppter Edelstahl	0,12	0,01	1,13	0,15
manuell geläppter Edelstahl	0,52	0,08	4,6	0,8
Epoxid	0,05	0,04	0,3	0,2

Tabelle 4.9: *Rauheit der verwendeten Substrate aus Edelstahl oder Epoxid.*

Aluminiumoxidschichten

Die ermittelten Rauheiten und Standardabweichungen für die Schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid sind in Tabelle 4.10 enthalten. Im Allgemeinen ist der arithmetische Mittenrauwert R_a um eine Größenordnung kleiner als die gemittelte Rautiefe R_z . Der Einfluss des Substrates auf die Rauheitswerte der Schichten ist deutlich zu erkennen. So sind die auf recht rauen Stahlsubstraten abgeschiedenen Schichten der Serie 3 deutlich rauer als die übrigen Schichten, während die auf sehr glattem Kieselglas abgeschiedene Schicht Nr. 41ki ebenfalls eine sehr geringe Rauheit aufweist.

Die Zugabe von größeren Mengen WS_2 -Partikeln zu den Schichten führt zu einer merklichen Erhöhung der Rauheit, wie an den Proben der Serien 19 und 20 gut beobachtet werden kann. Hier vergrößern sich beide Rauheitswerte um im Mittel einen Faktor 6 durch die Inkorporation von über 20 Gew.-% WS_2 -Partikeln. Ein Einfluss der Temperatur während der Wärmebehandlung der Schichten auf die Rauheit kann hingegen nicht festgestellt werden.

Ormosilschichten

Die Rauheit der Sol-Gel-Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid wird ebenfalls mit einem mechanischen Tastschnittgerät gemessen. Die ermittelten Werte für den arithmetischen Mittenrauwert R_a und die gemittelte Rautiefe R_z sowie die zugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 4.11 aufgeführt. Ein Einfluss des Temperns auf die Rauheit der Schichten kann ebenso wie bei den Al_2O_3 -Schichten nicht festgestellt werden. Im Gegensatz zu den Aluminiumoxidschichten lässt sich kein klarer Einfluss der anorganischen Fullereine auf die Rauheit der Kompositschichten beobachten.

Bei Probe Nr. 165 erfolgt die Messung der Rauheit der Schicht nicht nur auf der Vorderseite des geläpften Stahlsubstrates, sondern zusätzlich auf der beschichteten Rückseite, die nicht geläpft wurde. Die Schicht auf der Rückseite des Stahlplättchens weist dabei eine um etwa 20 %

Probe	Serie	Partikel	R_a (μm)	σR_a (μm)	R_z (μm)	σR_z (μm)	Bemerkung
1	1	-	0,05	0,01	0,5	0,1	ungeläppter Edelstahl
3	1	WS ₂	0,08	0,01	1,3	0,2	
4	2	-	0,06	0,01	0,4	0,1	
5	2	WS ₂	0,04	0,01	0,3	0,1	
7	3	WS ₂	0,29	-	3,4	-	manuell geläppter Edelstahl
9	3	WS ₂	0,35	-	3,1	-	
11	3	WS ₂	0,41	-	3,7	-	
27	4	WS ₂	0,08	0,01	0,7	0,5	auf Kieselglas
15	5	-	0,043	0,002	0,43	0,04	
19	5	-	0,045	0,014	0,42	0,18	
40	6	-	0,061	0,003	0,49	0,04	
46	6	-	0,085	0,004	0,74	0,12	
41ki	6	-	0,002	-	0,020	0,001	
42	6	WS ₂	0,098	0,002	1,15	0,08	
45	6	WS ₂	0,126	0,013	1,23	0,25	
30	8	WS ₂	0,086	0,009	1,01	0,20	
35	8	WS ₂	0,123	0,034	1,54	0,66	
215	20	-	0,056	0,004	0,62	0,11	bei 600 °C getempert
212	20	WS ₂	0,464	0,064	3,69	1,06	bei 600 °C getempert
216	20	-	0,073	0,006	0,60	0,14	
204	19	WS ₂	0,382	0,033	3,32	0,71	
206	19a	WS ₂	0,203	0,110	1,97	0,61	
211	20	WS ₂	0,311	0,031	2,18	0,28	
221	20	-	0,063	0,004	0,51	0,07	bei 1100 ° getempert
205	19b	WS ₂ *	0,549	0,069	4,22	0,80	bei 1100 ° getempert
217	20	WS ₂ *	0,520	0,041	4,20	0,57	bei 1100 ° getempert
*: Zersetzung des WS ₂							

Tabelle 4.10: *Rauheit von Schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid. Wenn nichts anderes angegeben ist, wurden die Schichten bei 900 °C getempert und auf geläpptem Edelstahl abgeschieden.*

geringere Rauheit auf. Bei zwei der untersuchten Proben besteht die Matrix nur aus Glymo und enthält keine kolloidalen SiO₂-Kugeln. Diese Schichten weisen eine sehr unterschiedliche Rauheit auf, was eventuell im Fall von Probe 138 durch ein Zersetzen der WS₂-Partikel erklärt werden kann.

Probe	Serie	Partikel	Tempera- tur (°C)	R _a (μm)	σR _a (μm)	R _z (μm)	σR _z (μm)	Bemer- kung
P6	16	-	140	0,017	0,011	0,11	0,06	Substrat: Epoxid
P2	14a	WS ₂	140	0,024	0,008	0,18	0,05	
P3	14a	WS ₂	140	0,034	0,021	0,41	0,32	
P7	16	WS ₂	140	0,068	0,028	0,40	0,15	
13	9	WS ₂	150	0,013	0,003	0,09	0,02	vorn hinten
156	17a	WS ₂	150	0,210	0,051	1,68	0,47	
165	17b	WS ₂	150	0,241	0,040	2,01	0,53	
165	17b	WS ₂	150	0,183	0,062	1,69	0,64	
136	14	-	200	0,015	0,003	0,12	0,03	Glymo
145	14	-	200	0,026	0,007	0,21	0,06	
52	9	WS ₂	200	0,028	0,008	0,24	0,08	
140	14	WS ₂	200	0,021	0,002	0,23	0,06	
161	17a	WS ₂	200	0,034	0,020	0,21	0,16	
160	17a	WS ₂	250	0,253	0,037	1,84	0,42	
163	17b	WS ₂	250	0,196	0,051	1,82	0,38	
159	17a	WS ₂	300	0,147	0,053	1,31	0,54	
162	17b	WS ₂	300	0,225	0,078	2,27	0,67	
5u	14	-	400	0,118	0,007	1,13	0,39	
84	14	-	400	0,050	0,002	0,45	0,04	
130	14	WS ₂ *	400	0,031	0,005	0,32	0,09	
138	14	WS ₂ *	400	1,713	0,368	15,81	3,31	Glymo
132	14	-	900	0,062	0,004	0,68	0,16	
142	14	-	900	0,037	0,016	0,30	0,15	
SiO ₂ _1	10	WS ₂	900	0,055	0,008	0,47	0,12	
SiO ₂ _5	10	WS ₂	900	0,093	0,050	1,15	0,69	
		*: Zersetzung des WS ₂ möglich						

Tabelle 4.11: Rauheit von Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid.

4.3.3 E-Modul und Härte der Sol-Gel-Schichten

Die Untersuchung des elastisch-plastischen Verhaltens der Sol-Gel-Schichten erfolgt über Nanoindentationsmessungen unter Verwendung der CSM-Option. Dabei werden der Eindringmodul E_{IT} und die Eindringhärte H_{IT} bestimmt.

Aluminiumoxidschichten

Es werden Nanoindentationsmessungen an Kompositschichten mit einer Al_2O_3 -Matrix und eingebetteten WS_2 -Partikeln sowie zum Vergleich auch an reinen Aluminiumoxidschichten durchgeführt. Auf jeder Probe werden, abhängig von der Homogenität und Rauheit der Schicht, zwischen 25 und 100 Einzelmessungen gemacht. In Abbildung 4.20 sind die aus dreißig Eindrücken gewonnenen Last-Eindringtiefe-Kurven beispielhaft für eine Al_2O_3 -Schicht mit einem hohen WS_2 -Anteil und einer Schichtdicke von $(1,0 \pm 0,1) \mu m$ aufgetragen (Nr. 206).

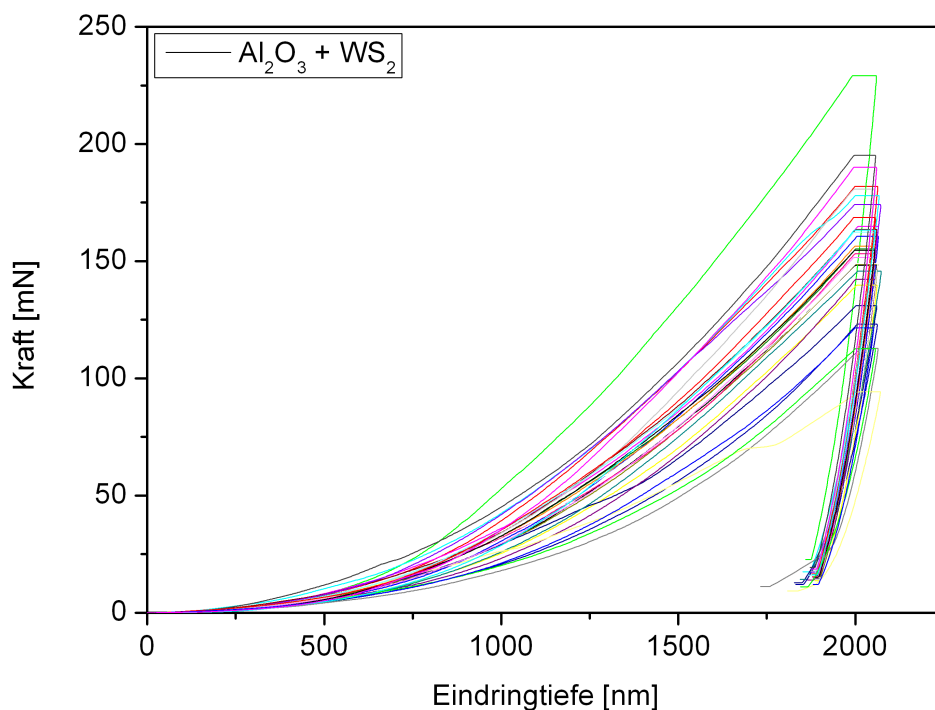


Abbildung 4.20: Nanoindentationsmessung an einer Al_2O_3 -Schicht mit eingebetteten WS_2 -Partikeln (Nr. 206): Die Last-Eindringtiefe-Kurven stammen von dreißig Einzelmessungen, die in Form eines 5×6 Rasters auf einem $400 \mu m \times 500 \mu m$ großen Teilstück der Probenoberfläche verteilt wurden.

Die Last-Eindringtiefe-Kurven der bis ins Edelstahlsubstrat reichenden Eindrücke zeigen ein sehr plastisches Verhalten sowie ein leichtes Kriechen während der Haltezeit bei maximaler Last. Aus den gemessenen Last-Eindringtiefe-Kurven werden, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, tiefenabhängige Verläufe des Eindringmoduls E_{IT} und der Eindringhärte H_{IT} ermittelt. Für die dreißig Einzelmessungen aus 4.20 ist das Ergebnis für E_{IT} in Abb. 4.21 zu sehen.

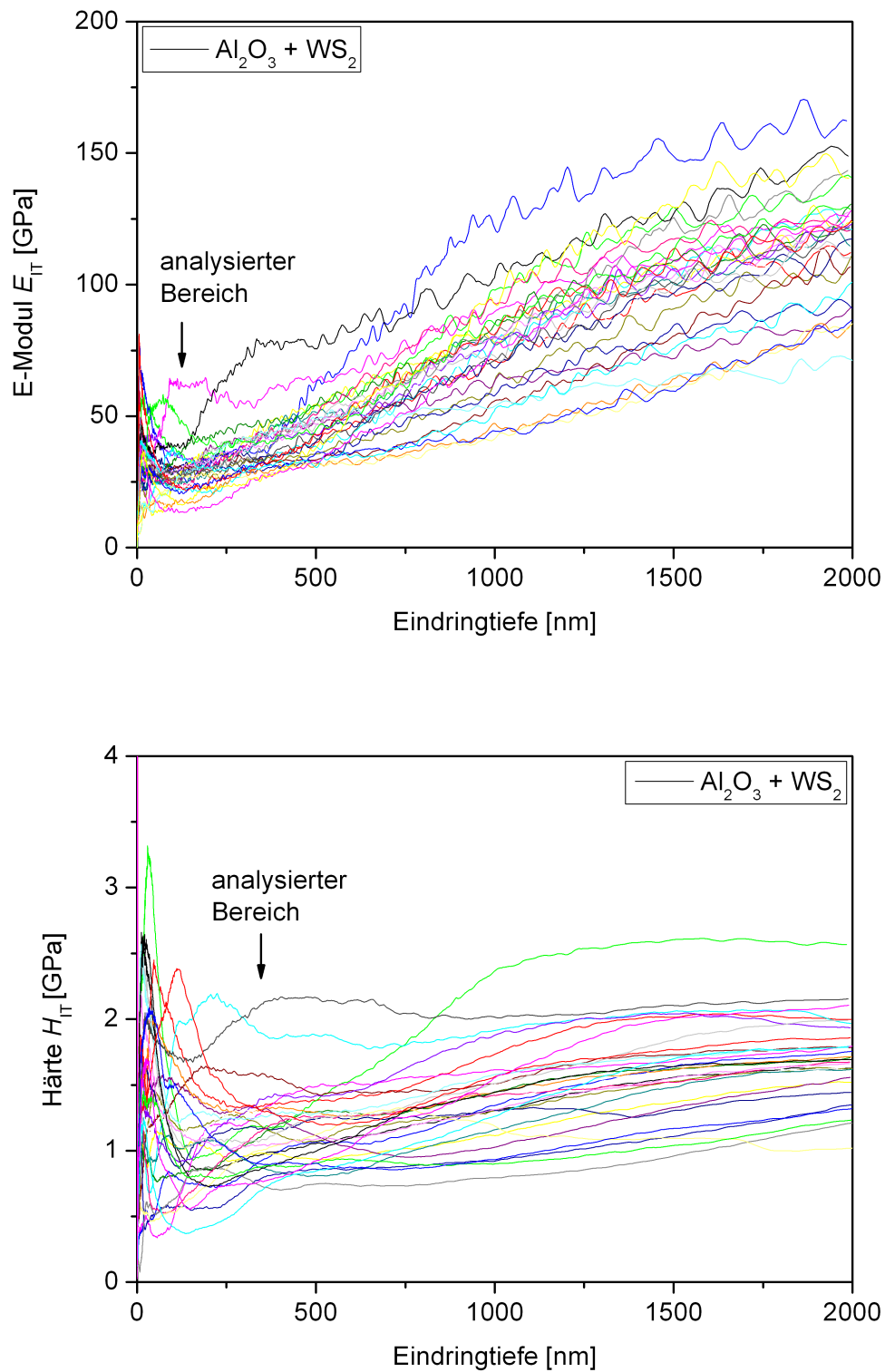


Abbildung 4.21: Für 30 CSM-Nanoindentationsmessungen ermittelte Verläufe des Eindringmoduls E_{IT} (oben) und der Eindringhärte H_{IT} (unten) einer Al_2O_3/WS_2 -Kompositschicht (Nr. 206).

Man erkennt bei Zunahme der Eindringtiefe einen deutlichen Anstieg des E-Moduls E_{IT} , der durch das Edelstahlsubstrat hervorgerufen wird, welches einen E-Modul von etwa 180 GPa besitzt. Aus diesem Grund erfolgt die Bestimmung des E-Moduls der Kompositschicht bei einer Eindringtiefe von 80 nm bis 120 nm, indem über alle Messwerte und diesen Tiefenbereich gemittelt wird. Die Standardabweichung dieses Mittelwertes ist ein Maß für die Streuung der Messwerte. Bei sehr geringen Eindringtiefen von wenigen Nanometern herrscht dagegen aufgrund von Oberflächeneffekten eine höhere Streuung der Kurven. Analog zum Eindringmodul wird für jede Einzelmessung auch ein tiefenabhängiger Wert der Eindringhärte H_{IT} ermittelt (siehe Abb. 4.21). Der durch das Substrat verursachte Anstieg der Messwerte bei höheren Eindringtiefen verläuft dabei etwas langsamer. Die Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung der Härte erfolgt ebenso wie bei Bestimmung des E-Moduls.

In Tabelle 4.12 sind die so ermittelten Werte für den Eindringmodul E_{IT} und die Eindringhärte H_{IT} der Schichten mit einer Aluminiumoxidmatrix aus den Probenreihen 1 bis 6 sowie 8 aufgeführt. Diese Schichten wurden alle bei 900 °C getempert und bestehen entweder aus reinem Aluminiumoxid oder aus einer Al_2O_3 -Matrix mit geringen Mengen an inkorporiertem Wolframdisulfid. Zusätzlich ist die Standardabweichung angegeben, welche ein Maß für die Streuung der Werte aus den Einzelmessungen ist. Wenn nichts Anderes vermerkt ist, besteht das Substrat aus geläppter Edelstahl.

Probe	Serie	Partikel	E_{IT} (GPa)	σE_{IT} (GPa)	H_{IT} (GPa)	σH_{IT} (GPa)	Bemerkung
1	1	-	68	2	4,2	0,2	Substrat ungeläpft
3	1	WS ₂	80	3	4,2	0,2	
4	2	-	140	5	6,7	0,2	extra Kalzinieren Substrat ungeläpft
5	2	WS ₂	130	6	6,5	0,1	
7	3	WS ₂	57	24	2,2	1,4	Substrat sehr rau
9	3	WS ₂	56	38	2,0	1,9	
11	3	WS ₂	65	35	2,4	1,8	
27	4	WS ₂	94	48	4,5	3,0	
15	5	-	52	8	2,1	0,4	
19	5	-	51	6	2,1	0,3	
41	6	-	42	6	1,6	0,3	Korundsubstrat
40	6	-	47	14	2,2	0,8	
46	6	-	74	30	2,5	1,4	
45	6	WS ₂	106	39	5,5	2,2	
42	6	WS ₂	92	38	4,6	2,4	
30	8	WS ₂	57	30	1,9	1,7	TiO ₂ -Zwischen- schicht
35	8	WS ₂	74	34	5,3	3,0	

Tabelle 4.12: E-Modul E_{IT} und Härte H_{IT} von bei 900 °C getemperten Sol-Gel-Schichten mit einer Aluminiumoxidmatrix der Probenreihen 1-6 und 8. Es handelt sich entweder um reine Al_2O_3 -Schichten oder um Kompositschichten mit einem eher geringen Wolframdisulfidanteil.

Die Werte für den E-Modul liegen zwischen 42 GPa und 106 GPa, mit Ausnahme der zwei Schichten aus der 2. Probenserie, die vor dem Tempern bei 900 °C eine zusätzliche Wärmebehandlung („Kalzinieren“) erfuhren, und nun einen E-Modul von 130 GPa bzw. 140 GPa aufweisen. Auch die Härte dieser zwei Schichten liegt mit 6,0 GPa und 67 GPa über den Härtewerten der anderen Schichten, die von 1,6 GPa bis 5,5 GPa reichen. Ein klarer Einfluss der eingebetteten Wolframdisulfid-Partikel auf den E-Modul oder die Härte ist bei den hier vorliegenden WS₂-Anteilen von höchstens einigen Gewichtsprozent nicht zu erkennen. Es fällt auf, dass die Standardabweichung im Verhältnis zu den Messwerten bei den verschiedenen Schichten stark schwankt. Während sie bei den in Serie 5 hergestellten Schichten sowie den Schichten, die auf einem ungeläppten, glatten Edelstahlsubstrat oder auf einem glatten Korundplättchen abgeschieden wurden, recht gering ist, weisen insbesondere die in den Serien 3, 4 und 8 präparierten Schichten eine hohe Streuung der gemessenen mechanischen Eigenschaften auf. Die Ursache liegt vermutlich in der Rauheit der Substrate in Serie 3, einer sehr geringen Schichtdicke von nur $(0,7 \pm 0,1) \mu\text{m}$ bei Probe 27 und der schlechten Schichtabscheidung auf der TiO₂-Zwischenschicht bei den Schichten aus Serie 8.

Probe	Serie	Partikel	Temperatur (°C)	E_{IT} (GPa)	σE_{IT} (GPa)	H_{IT} (GPa)	σH_{IT} (GPa)
215	20	-	600	37,4	1,6	1,59	0,07
212	20	WS ₂	600	24,9	8,7	0,93	0,42
216	20	-	900	61,5	15,5	2,74	0,54
204	19	WS ₂	900	26,7	8,2	1,13	0,50
206	19	WS ₂	900	30,9	9,3	1,30	0,50
211	20	WS ₂	900	32,5	15,2	1,34	0,70
221	20	-	1100	128,7	13,9	6,84	0,72
205	19	WS ₂ *	1100	61,3	17,1	4,00	1,63
217	20	WS ₂ *	1100	55,6	21,7	2,30	1,32
WS ₂ *: Zersetzung des WS ₂ zu W (siehe Abschnitt 4.2.1)							

Tabelle 4.13: E-Modul E_{IT} und Härte H_{IT} von bei 900 °C getemperten Sol-Gel-Schichten mit einer Aluminiumoxidmatrix der Probenserien 19 und 20. Neben reinen Aluminiumoxidschichten wurden Schichten mit einem WS₂-Gehalt von über 20 Gew.-% präpariert und untersucht.

Die Ergebnisse der Nanoindentationsmessungen der Schichten aus den Probenserien 19 und 20 sind in Tabelle 4.13 enthalten. In diesen zwei Probenserien wurden Kompositschichten mit einem deutlich höheren WS₂-Gehalt als zuvor von mehr als 20 Gew.-% sowie reine Al₂O₃-Schichten auf geläpptem Edelstahl präpariert. Zudem erfolgte eine Variation der Temperatur der Wärmebehandlung von 600 °C bis 1100 °C. Die in Tabelle 4.13 aufgeführten Messergebnisse sind zur besseren Veranschaulichung auch noch einmal graphisch in Abbildung 4.22 dargestellt. In diesem Fall zeigt sich ein sehr starker Einfluss der eingebetteten anorganischen Fullerene auf das mechanische Verhalten. Man sieht zudem, dass sowohl bei den reinen Aluminiumoxidschichten als auch bei den Kompositschichten der E-Modul deutlich ansteigt, wenn die Temperatur während der Wärmebehandlung erhöht wird. Bei den undotierten Schichten nimmt er von $(37,4 \pm 1,6)$ GPa bei 600 °C über $(61,5 \pm 15,5)$ GPa bei 900 °C auf $(128,7 \pm 13,9)$ GPa bei 1100 °C zu. Bei den Kompositschichten steigt er dagegen von $(24,9 \pm 8,7)$ GPa bei 600 °C auf durchschnittlich $(30,0 \pm 10,9)$ GPa bei 900 °C. Nach einer Temperung bei 1100 °C ergeben sich E_{IT} -Werte von $(61,3 \pm 17,1)$ GPa sowie von $(55,6 \pm 21,7)$ GPa, wobei sich hier, wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt wurde, das Wolframdisulfid zu Wolfram umgesetzt hat.

Bei den gemessenen Härtewerten zeigt sich ein ähnlich starker Einfluss der inkorporierten WS₂-Partikel (bzw. deren Zersetzungsprodukte im Fall der Temperung bei 1100 °C) sowie

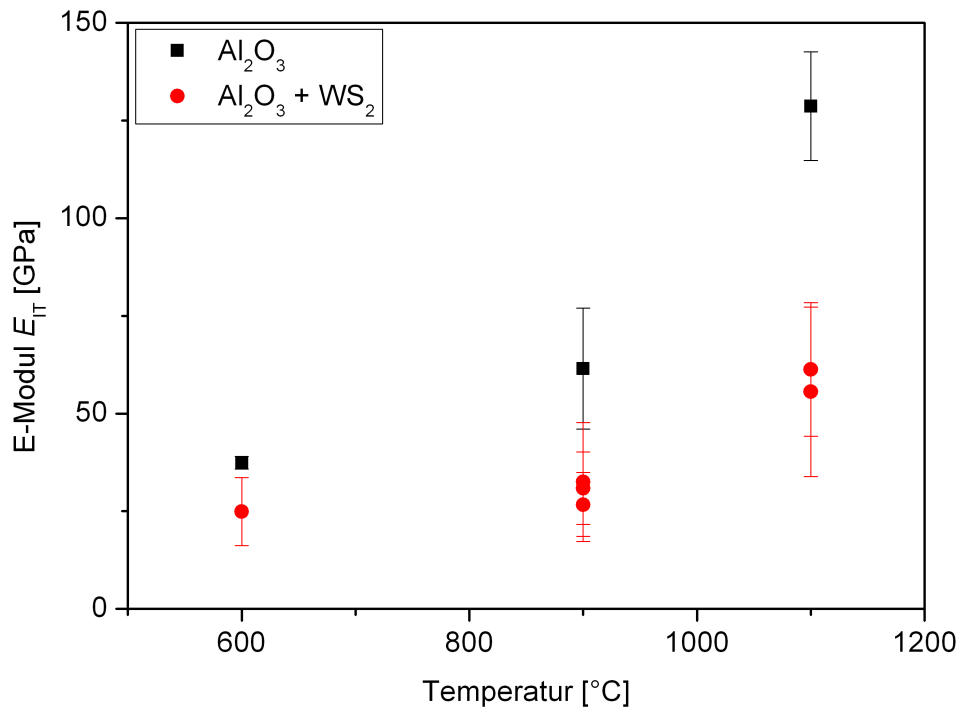


Abbildung 4.22: Mittels Nanoindentation bestimmter Eindringmodul E_{IT} von reinen Aluminiumoxidschichtschichten und von Al_2O_3/WS_2 -Kompositschichten aus den Probenserien 19 und 20 in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung. Zu beachten ist, dass sich das WS_2 nach Temperung bei 1100 °C zersetzt hat.

der Temperatur wie bei den Werten für den E-Modul (siehe Abb. 4.23). Bei den undotierten Schichten steigt H_{IT} von $(1,59 \pm 0,07)$ GPa bei 600 °C über $(2,74 \pm 0,54)$ GPa bei 900 °C auf $(6,84 \pm 0,72)$ GPa bei 1100 °C an. Bei den Kompositschichten nimmt die Härte von $(0,93 \pm 0,42)$ GPa bei 600 °C auf im Mittel $(1,26 \pm 0,57)$ GPa bei 900 °C zu. Die Temperung bei 1100 °C führt zu Werten für H_{IT} -Werte von $(4,00 \pm 1,63)$ GPa sowie von $(2,30 \pm 1,32)$ GPa.

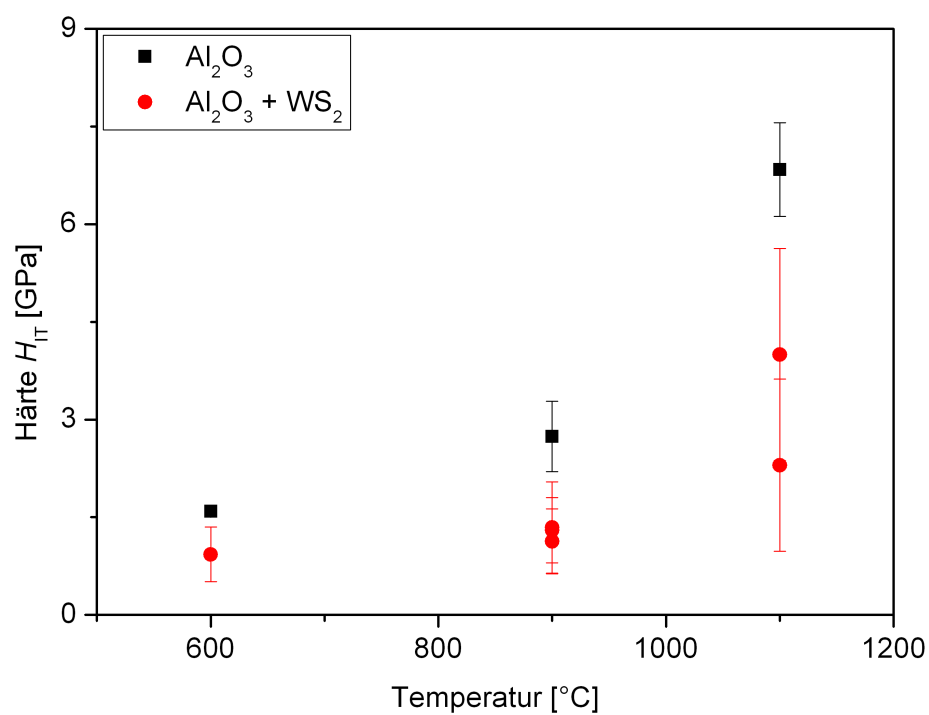


Abbildung 4.23: Mittels Nanoindentation bestimmte Eindringhärte H_{IT} von reinen Aluminiumoxidschichtschichten und von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ -Kompositschichten aus den Probenserien 19 und 20 in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung. Zu beachten ist, dass sich das WS_2 nach Temperung bei 1100 °C zersetzt hat.

Ormosilschichten

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Sol-Gel-Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid erfolgt ebenso wie bei den Aluminiumoxidschichten mittels Nanoindentation. In Abbildung 4.24 sind als Beispiel die Last-Eindringtiefe-Kurven von 28 Einzelmessungen an einer Schicht mit eingebetteten WS_2 -Partikeln dargestellt. Diese Kompositschicht (Nr. 162) wurde auf einem Edelstahlsubstrat abgeschieden und bei 300 °C getempert und enthält mit 35 Gew.-% Wolframdisulfid den höchsten gemessenen Anteil an anorganischen Fullerenen.

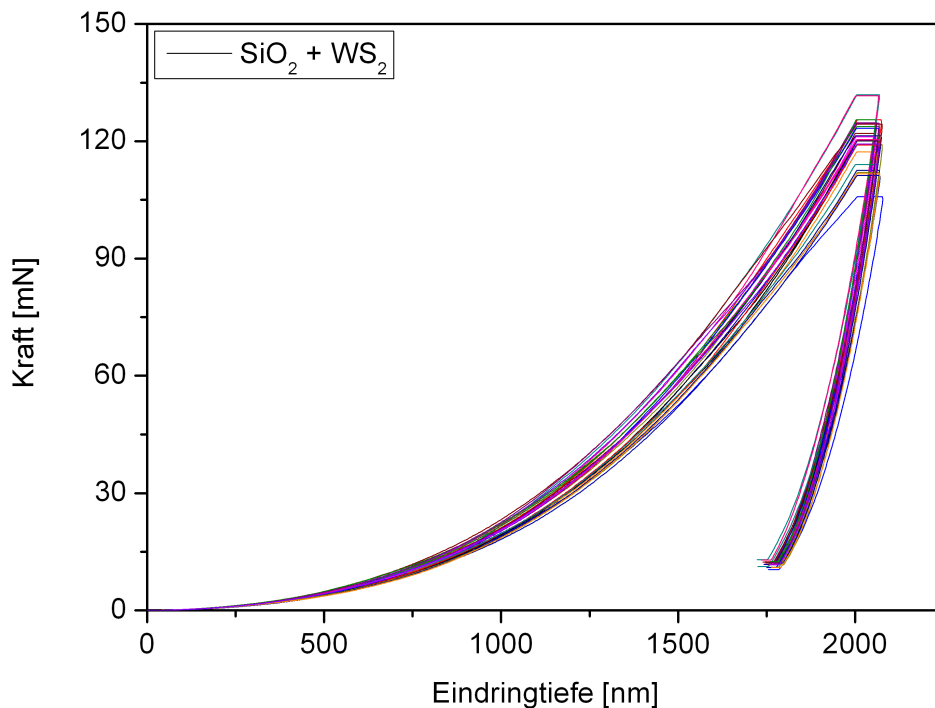


Abbildung 4.24: Nanoindentationsmessung an einer Ormosilschicht mit 35 Gew.-% WS_2 -Partikeln (Nr. 162): Die Last-Eindringtiefe-Kurven stammen von insgesamt 28 Einzelmessungen.

Die gemessenen Last-Eindringtiefe-Kurven zeigen eine ausgesprochen geringe Streuung, was generell bei den Schichten mit einer Ormosilmatrix sehr viel häufiger der Fall ist als bei den Schichten mit einer Aluminiumoxidmatrix. Aus den Last-Eindringtiefe-Kurven werden wiederum tiefenabhängige Werte für den Eindringmodul E_{IT} und die Eindringhärte H_{IT} bestimmt. In Abbildung 4.25 sind diese für die 28 Last-Eindringtiefe-Kurven aus Abbildung 4.24 aufgetragen.

Auch hier ist ein typisches Verhalten für ein Schicht-Substrat-System zu beobachten; sowohl der gemessene E-Modul als auch die Härte steigen mit zunehmender Tiefe aufgrund des Einflusses des Stahlsubstrates. Während der Mittelwert über alle 28 Messungen für den E-Modul bei einer möglichst geringen Eindringtiefe von in diesem Fall 90 nm bis 120 nm bestimmt wird, bei der die Oberflächeneffekte jedoch schon weitgehend abgeklungen sind, wird der Mittelwert für die Härte bei einer Eindringtiefe von 300 nm bis 350 nm, bei der sich ein deutliches Plateau der Messwerte zeigt, berechnet.

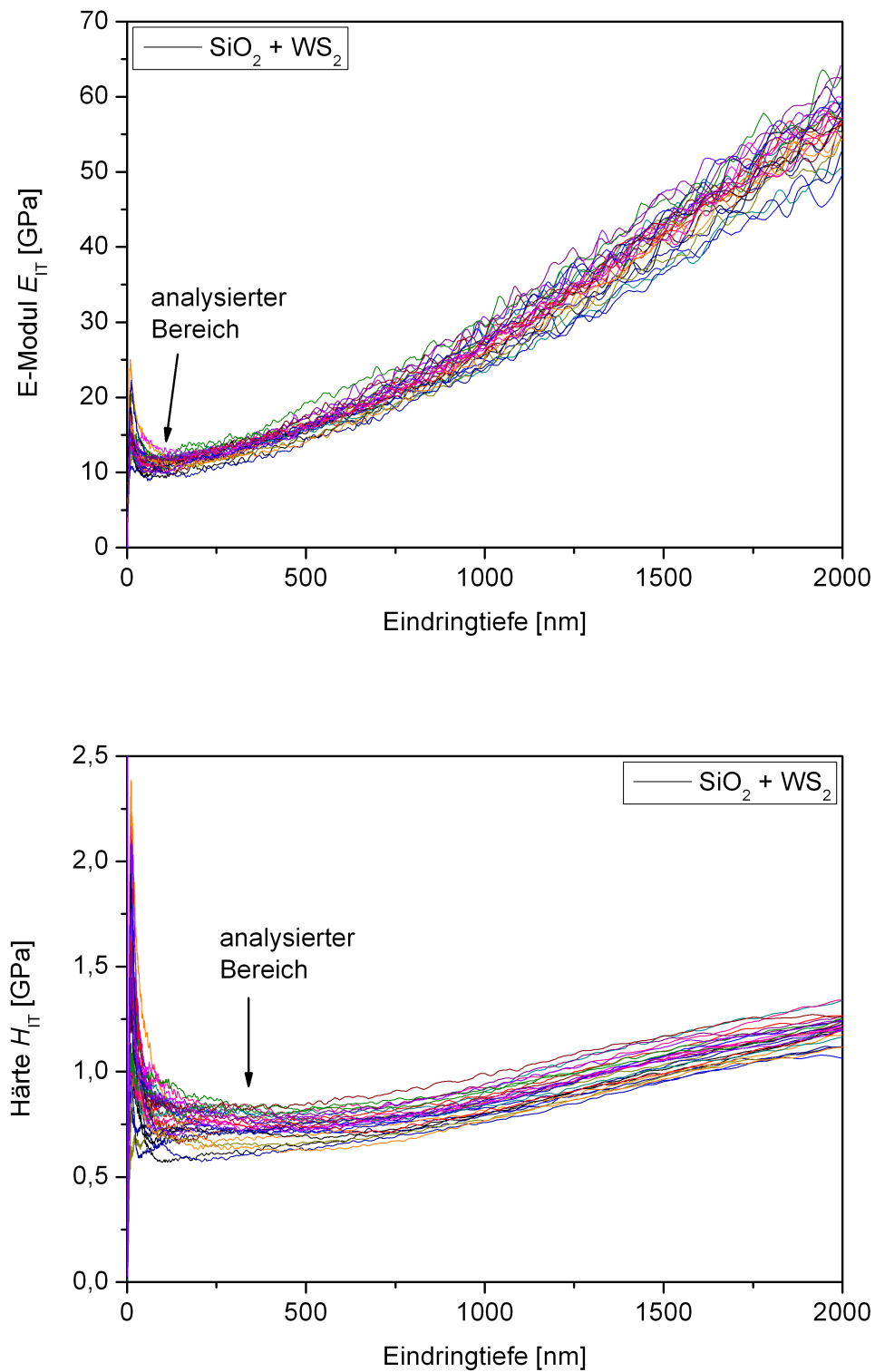


Abbildung 4.25: Für 28 CSM-Nanoindentationsmessungen ermittelte Verläufe des Eindringmoduls E_{IT} (oben) und der Eindringhärte H_{IT} (unten) einer WS₂-haltigen Kompositschicht mit Ormosilmatrix (Nr. 162).

Die meisten untersuchten Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid wurden bei 140 °C bis 400 °C präpariert. Die ermittelten Werte für den Eindringmodul E_{IT} und die Eindringhärte H_{IT} sind in den Tabellen 4.14 und 4.15 aufgeführt. Die angegebenen Werte sind jeweils Mittelwerte aus 20 bis 50 Einzelmessungen, die an verschiedenen Stellen auf der Probenoberfläche durchgeführt wurden, wobei die angegebenen Standardabweichungen ein Maß für die Streuung der Messwerte und damit der Homogenität der jeweiligen Schicht darstellen.

Probe	Serie	Partikel	Temperatur (°C)	E_{IT} (GPa)	σE_{IT} (GPa)	H_{IT} (GPa)	σH_{IT} (GPa)
P6	16	-	140	2,0	0,1	0,21	0,01
P2	14a	WS ₂	140	2,5	0,3	0,17	0,02
P3	14a	WS ₂	140	2,2	0,3	0,16	0,01
P7	16	WS ₂	140	1,4	0,1	0,13	0,01
55-1	9*	-	150	3,5	0,3	0,35	0,02
06g	9	-	150	3,0	0,1	0,26	0,01
144	14	-	150	2,7	0,1	0,23	0,01
55-2	9*	WS ₂	150	2,9	0,2	0,27	0,02
13	9	WS ₂	150	2,9	0,2	0,26	0,02
80	14	WS ₂	150	4,2	0,4	0,30	0,04
156	17a	WS ₂	150	1,8	0,1	0,12	0,01
165	17b	WS ₂	150	1,9	0,2	0,13	0,01
57-1	9*	-	200	4,8	0,2	0,5	0,02
07g	9	-	200	4,5	0,3	0,50	0,05
145	14	-	200	4,6	0,3	0,41	0,02
57-2	9*	WS ₂	200	4,3	0,4	0,41	0,03
52	9	WS ₂	200	4,4	0,4	0,38	0,04
140	14	WS ₂	200	6,2	0,8	0,43	0,05
161	17a	WS ₂	200	2,2	0,2	0,25	0,01
60	9*	-	250	6,6	0,6	0,65	0,05
05g	9	-	250	7,1	0,5	0,64	0,04
143	14	-	250	6,5	0,4	0,60	0,05
53	9*	WS ₂	250	9,5	0,9	0,68	0,10
49	9	WS ₂	250	6,2	1,6	0,51	0,08
87	14	WS ₂	250	7,8	1,07	0,61	0,09
160	17a	WS ₂	250	7,0	0,3	0,54	0,02
163	17b	WS ₂	250	7,3	1,2	0,51	0,06
173	18a	WS ₂	250	9,3	1,2	0,61	0,09
59	9*	-	295	8,9	0,9	0,69	0,09
04g	9	-	295	8,3	0,5	0,71	0,03
54	9*	WS ₂	295	11,4	2,7	0,76	0,13
50	9	WS ₂	295	7,4	1,4	0,53	0,17

Tabelle 4.14: E -Modul E_{IT} und Härte H_{IT} von organisch modifizierten Siliziumoxidschichten, zum Teil mit eingebetteten WS₂-Partikel, die bei 140 °C bis 295 °C getempert wurden.

Die gemessenen Werte für den E-Modul und die Härte zeigen qualitativ ein sehr ähnliches Verhalten. Sowohl E_{IT} als auch H_{IT} steigen mit zunehmender Temperatur der Wärmebehandlung. Dabei nehmen der E-Modul von etwa 2 GPa und die Härte von weniger als 0,2 GPa nach Temperung bei 140 °C um den Faktor 5 bis 7 nach einer Temperung bei 300 °C bis 400 °C zu.

Probe	Serie	Partikel	Temperatur (°C)	E_{IT} (GPa)	σE_{IT} (GPa)	H_{IT} (GPa)	σH_{IT} (GPa)
89	14	-	300	8,2	0,6	0,56	0,06
Si_7	16	-	300	14,7	0,5	1,25	0,02
Si_9	16	-	300	14,6	0,8	1,24	0,04
134	14	WS ₂	300	11,9	2,5	0,70	0,09
Si_10	16	WS ₂	300	14,2	1,0	1,09	0,10
Si_3	16	WS ₂	300	17,3	1,3	1,35	0,10
159	17a	WS ₂	300	11,7	1,4	0,80	0,06
162	17b	WS ₂	300	11,3	0,8	0,75	0,07
79	14	-	350	7,7	0,8	0,53	0,05
88	14	WS ₂	350	11,2	2,6	0,60	0,12
03g	9	-	360	12,4	1,9	0,78	0,18
51	9*	WS ₂	360	11,9	2,8	0,79	0,14
36	9	WS ₂	360	9,4	3,1	0,79	0,14
84	14	-	400	8,6	0,8	0,58	0,06
130	14	WS ₂ *	400	11,4	1,9	0,68	0,05

Tabelle 4.15: E -Modul E_{IT} und Härte H_{IT} von organisch modifizierten Siliziumoxidschichten, in die teilweise WS₂-Partikel eingebettet wurden und deren Wärmebehandlung bei 300 °C bis 400 °C stattfand. Bei Probe 130 kann sich das WS₂ zersetzt haben.

Hierbei scheint es keine Rolle zu spielen, ob die Schicht fullerenartige WS₂-Partikel enthält. Dies kann in Abbildung 4.26, in der die Messwerte für den E -Modul und für die Härte noch einmal zur besseren Veranschaulichung graphisch dargestellt sind, deutlich gesehen werden. Um die Übersichtlichkeit der Darstellung zu gewährleisten, wurde die Streuung der einzelnen Messwerte nicht mit aufgetragen. Aus den Diagrammen wird zudem ersichtlich, dass mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung sich zuerst ein linearer Anstieg der Messwerte zeigt, der danach deutlich abflacht. Von einigen Ausreißern, insbesondere unter den bei 300 °C getemperten Schichten, abgesehen, scheint die Reproduzierbarkeit der Schichten dabei recht gut zu sein.

Während die meisten Schichten auf geläpptem Edelstahl abgeschieden wurden, besteht in einigen Fällen das Substrat auch aus mit Kohlenstofffasern verstärktem Epoxidharz (Proben P2, P3, P6, P7), Siliziumwafer (Proben Si_3, Si_7, Si_9, Si_10) oder Glas (Proben 03g-07g). Ein Einfluss des gewählten Substrates auf die gemessenen E -Modul- und Härtewerte kann nicht beobachtet werden.

Acht Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid, davon fünf mit inkorporierten WS₂-Partikeln, wurden bei höheren Temperaturen präpariert. In diesem Fall erfolgte die Temperung der Proben im Vakuum bei 900 °C bzw. 1000 °C. Die gemessenen E -Modul- und Härtewerte sind in Tabelle 4.16 aufgeführt. Im Vergleich zu den bei niedrigeren Temperaturen präparierten Schichten sind hier sowohl E_{IT} als auch H_{IT} noch einmal angestiegen. Zudem kann nun ein deutlicher Einfluss des inkorporierten Wolframdisulfids auf die mechanischen Eigenschaften beobachtet werden. So beträgt der mittlere E -Modul der undotierten Schichten $(31,9 \pm 8,9)$ GPa und die Härte $(1,87 \pm 0,53)$ GPa.

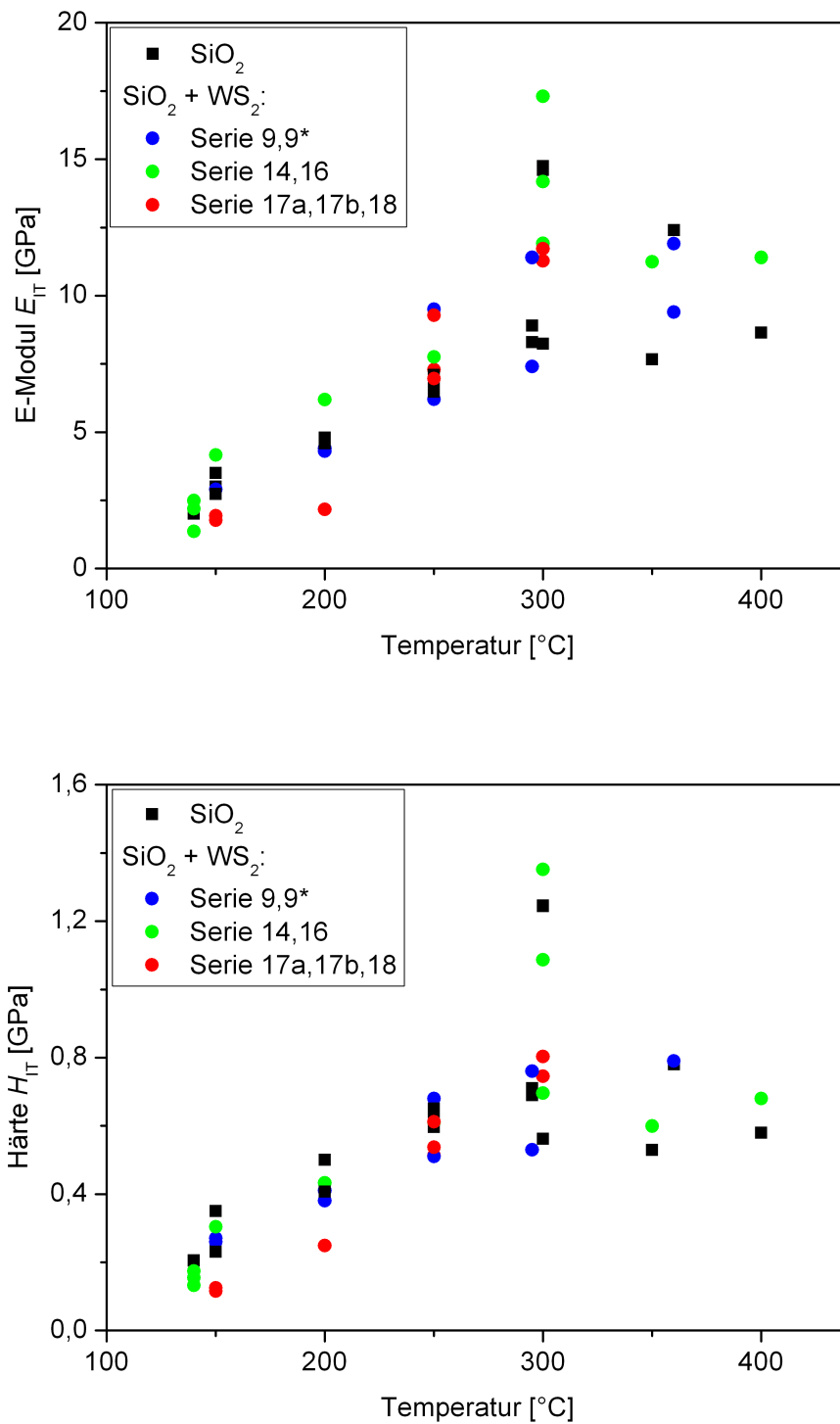


Abbildung 4.26: Eindringmodul E_{IT} und Eindringhärte H_{IT} von Schichten mit einer Ormosilmatrix, die bei 140 °C bis 400 °C getempert wurden. Der WS_2 -Gehalt der Kompositschichten nimmt mit steigender Probenserie von etwa 6 Gew.-% auf über 20 Gew.-% zu. Die Standardabweichungen der Messwerte sind in den Tabellen 4.14 und 4.15 enthalten.

Probe	Serie	Partikel	Temperatur (°C)	E_{IT} (GPa)	σE_{IT} (GPa)	H_{IT} (GPa)	σH_{IT} (GPa)
SiO ₂ _3	11	-	1000	28,0	3,5	1,59	0,22
SiO ₂ _20	11	-	1000	34,9	12,5	1,92	0,61
142	14	-	900	32,9	10,6	2,11	0,75
Mittelwerte		-	900/1000	31,9	8,9	1,87	0,53
SiO ₂ _1	10	WS ₂	900	16,8	2,0	1,01	0,16
SiO ₂ _5	10	WS ₂	900	16,9	2,4	0,98	0,16
135	14	WS ₂	900	15,7	3,2	0,88	0,10
155	17a	WS ₂	900	19,2	2,2	1,10	0,18
168	17b	WS ₂	900	18,8	2,4	0,99	0,12
Mittelwerte		WS ₂	900	17,5	2,4	0,99	0,14

Tabelle 4.16: E -Modul E_{IT} und Härte H_{IT} von organisch modifizierten Siliziumoxidschichten, deren Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen stattfand. Angegeben sind außerdem sowohl für die undotierten Schichten als auch die Kompositschichten die Mittelwerte für E_{IT} und H_{IT} sowie die Mittelwerte der zugehörigen Streuung.

Bei den Kompositschichten liegt der E -Modul E_{IT} dagegen bei $(17,5 \pm 2,4)$ GPa und die Härte H_{IT} bei $(0,99 \pm 0,14)$ GPa. Die angegebene Abweichung ist hier der Mittelwert der für die einzelnen Schichten gemessenen Streuungen. Es lässt sich für die Ormosilschichten festhalten, dass die Streuung der mittels Nanoindentation gemessenen Werte durch die Einbettung der WS₂-Partikel nicht generell erhöht wird.

In einer ergänzenden Untersuchung erfolgte die Präparation von Schichten mit einer veränderten Zusammensetzung der organisch modifizierten Siliziumoxidmatrix. Während das Gros der Schichten eine Matrix bestehend aus Glymo und vorgefertigten SiO₂-Partikeln (sogenannten Ludox-Partikeln) enthält, um für eine verbesserte Steife der Schichten zu sorgen, wurden einige Schichten mit einer reinen Glymomatrix präpariert. Zum Teil wurden WS₂-Partikel in die Matrix eingebettet. Die für diese Schichten gemessenen Werte für den Eindringmodul und die Eindringhärte sind in Tabelle 4.17 enthalten. Nicht aufgeführt sind einige Schichten mit einer recht schlechten Schichtqualität und hohen Oberflächenrauheit, da deren Nanoindentationsergebnisse dementsprechend ungenau sind.

Wie bei den übrigen Ormosilschichten ist wieder ein Anstieg der Messwerte bei einer zunehmenden Temperatur der Wärmebehandlung zu beobachten. Insbesondere nach einer Temperung bei niedrigen Temperaturen zeigen die Glymoschichten dabei etwas geringere Werte für den E -Modul und die Härte als die übrigen Ormosilschichten, während nach Temperung bei 400 °C oder 900 °C mit einem maximalen E -Modul von $(15,1 \pm 1,0)$ GPa und einer Härte von $(0,96 \pm 0,09)$ GPa kein Unterschied mehr zu den Ormosilschichten, die SiO₂-Partikel enthalten, festzustellen ist. Die WS₂-haltigen Kompositschichten wurden bei 150 °C bis 350 °C präpariert. Ein klarer Effekt der eingebetteten WS₂-Partikel auf die mechanischen Eigenschaften kann für diese Schichten nicht festgestellt werden, allerdings schwanken die Messwerte für verschiedene Proben recht stark.

Zusätzlich zur Untersuchung der Sol-Gel-Schichten erfolgen Nanoindentationsmessungen an zwei kommerziell erhältlichen Gleitlacken, die auf einem ähnlichen Edelstahlsubstrat wie die Ormosilschichten abgeschieden wurden. Der erste Gleitlack basiert auf Molybdändisulfid (DIO-setral 57 N) und weist einen E -Modul E_{IT} von $(13,4 \pm 0,3)$ GPa und eine Härte H_{IT} von $(0,25 \pm 0,08)$ GPa auf. Der zweite Gleitlack enthält PTFE (DIO-setral-109), hier beträgt E_{IT} $(7,6 \pm 0,3)$ GPa und H_{IT} $(0,16 \pm 0,05)$ GPa. Diese Werte liegen im selben Bereich wie die Messergebnisse für die WS₂-haltigen Ormosilschichten, wobei das E/H -Verhältnis bei den Sol-Gel-

Probe	Serie	Partikel	Temperatur (°C)	E_{IT} (GPa)	σE_{IT} (GPa)	H_{IT} (GPa)	σH_{IT} (GPa)
P5	16	-	140	0,5	0,1	0,03	0,01
12u	17	-	150	1,9	0,5	0,12	0,03
94	12*	WS ₂	150	0,8	0,1	0,06	0,01
83	14	WS ₂	150	0,6	0,2	0,04	0,02
136	14	-	200	2,3	0,5	0,14	0,03
9u	14*	-	200	1,1	0,1	0,10	0,01
91	12*	WS ₂	200	4,8	0,5	0,27	0,03
82	14	WS ₂	200	1,1	0,5	0,06	0,03
133	14	-	250	3,9	0,5	0,31	0,03
81	12*	WS ₂	250	6,3	1,2	0,44	0,10
139	14	WS ₂	250	2,8	1,2	0,19	0,08
13u	14	-	300	5,5	1,5	0,42	0,11
131	14	-	350	8,1	3,1	0,79	0,26
86	14	WS ₂	350	6,4	2,3	0,32	0,14
5u	14	-	400	9,7	0,8	0,80	0,32
132	14	-	900	15,1	1,0	0,96	0,09

Tabelle 4.17: E -Modul E_{IT} und Härte H_{IT} von Glymoschichten und von Kompositschichten mit einer nur aus Glymo bestehenden Matrix und eingebetteten fullerenartigen WS₂-Partikeln.

Schichten etwas geringer ist.

Verglichen mit den Aluminiumoxidschichten zeigt sich bei den Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid im Schnitt eine kleinere Streuung der Messwerte, sowohl unter den verschiedenen Messungen an einzelnen Proben als auch beim Vergleich der Mittelwerte für verschiedene Schichten. Diese Streuung kann nicht nur durch die Homogenität der Schicht, sondern auch durch die Rauheit der Schichtoberfläche und bei dünnen Schichten durch die Rauheit des Substrates verursacht werden. Gleich ist bei beiden untersuchten Kompositschichtsystemen die Zunahme der mechanischen Eigenschaften mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung. Dabei zeigt sich ein Einfluss des inkorporierten Wolframdisulfids bei den Ormosilschichten erst nach einer Temperung bei hohen Temperaturen, d. h. 900 °C oder 1000 °C, bei den Al₂O₃-Schichten ist bei ausreichend hohem WS₂-Gehalt dessen Einfluss nach Temperung bei 600 °C bis 1100 °C sichtbar.

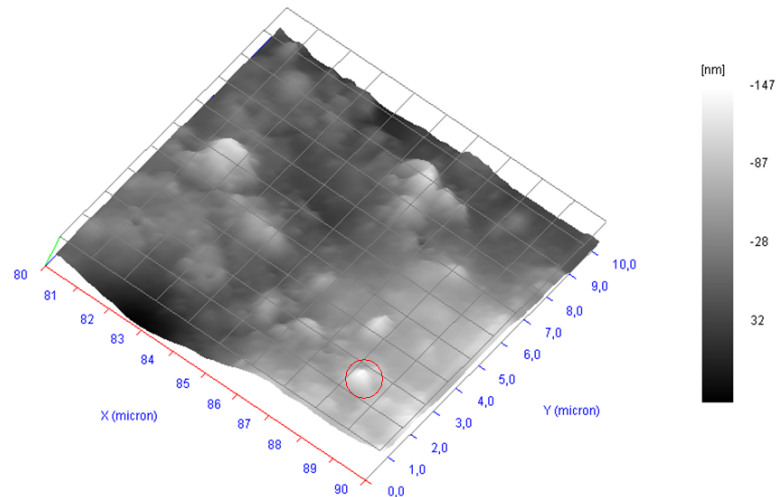
4.3.4 Untersuchung von WS₂-Partikeln

Neben der Untersuchung der Sol-Gel-Schichten wird auch das elastische Verhalten der anorganischen Fullerene betrachtet. Da sich die direkte Untersuchung einzelner WS₂-Partikel schwierig gestaltet, erfolgen zwei indirekte Bestimmungen des E-Moduls mittels Nanoindentation. Eine Abschätzung der oberen Grenze E_{IT}^{\max} für den E-Modul geschieht, indem an der Oberfläche einer Al₂O₃-Schicht eingebettete WS₂-Partikel indentiert werden. Eine untere Grenze E_{IT}^{\min} für den E-Modul wird ermittelt, indem auf einem Stahl- oder Korundsubstrat verriebenes WS₂-Pulver untersucht wird.

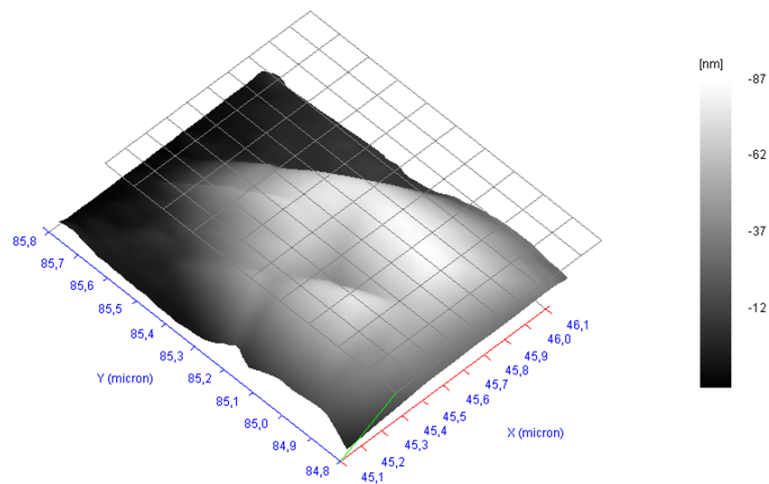
Indentation von eingebetteten WS₂-Partikeln

Für die Untersuchung eingebetteter WS₂-Partikel wird eine relativ glatte und mit einer Schichtdicke von 2,3 µm verhältnismäßig dicke Aluminiumoxidschicht ausgewählt (Probe Nr. 3), die

im Rasterelektronenmikroskop eine gleichmäßige Verteilung einzelner WS_2 -Partikel und kleiner WS_2 -Agglomerate gezeigt hat (siehe Abbildung 4.6). Die Oberflächentopographie eines ausgewählten Bereiches der Schicht wird über einen Scan mit der Spitze des Nanoindenters ermittelt und ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Zum Vergleich wird auch die Oberfläche einer undotierten Al_2O_3 -Schicht aus der selben Probenserie abgescannt.



(a)

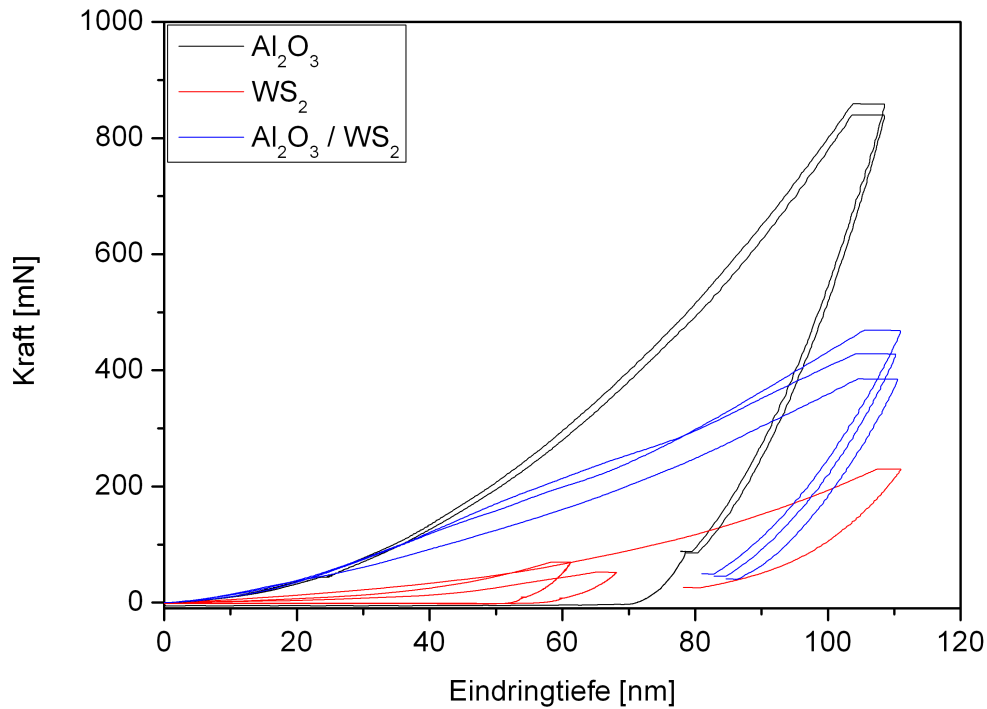


(b)

Abbildung 4.27: Durch ein Abscannen mit der Spitze des Nanoindenters ermittelte Oberflächentopographie einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ -Kompositschicht (4.27(a)). Rot markiert ist eine kleinere Erhebung auf der Oberfläche, in die ein Eindruck mit dem Nanoindenter erfolgte. In 4.27(b) ist der verbleibende Eindruck in eine andere derartige Erhebung dargestellt.

Die Oberfläche der Kompositschicht weist eine gewisse Welligkeit sowie eine Reihe kleinerer, runder Erhebungen auf, die einen Durchmesser von typischerweise weniger als einen Mikrometer und eine Höhe von unter 100 nm haben. Die reine Aluminiumoxidschicht erscheint dagegen deutlich glatter, wobei insbesondere die Zahl kleinerer Erhebungen geringer ist, während die

Welligkeit relativ unverändert erscheint. In mehrere kleinere Erhebungen der Kompositschicht erfolgen nun Indentationsmessungen mit dem Nanoindenter. In Abbildung 4.28 sind die gemessenen Last-Eindringtiefe-Kurven zu sehen.



Abbildungung 4.28: Last-Eindringtiefe-Kurven von Indentationsmessungen in kleinere Erhebungen einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ -Kompositschicht (Nr. 3). Einige zeigen einen Verlauf, der auf das Vorhandensein von WS_2 -Partikeln hindeutet. (Die maximale Eindringtiefe wurde während des Versuchs variiert.)

Während einige Kurven den für reines σ -Aluminiumoxid typischen Verlauf aufweisen (im Diagramm schwarz), verhalten sich die für andere Erhebungen ermittelten Kurven deutlich anders (rot dargestellt). Die aus den Last-Eindringtiefe-Kurven ermittelten E-Moduln sind bei geringen Eindringtiefen sehr niedrig und steigen dann auf den Aluminiumoxidwert an. Dies deutet auf die Präsenz von oberflächennahem Wolframdisulfid hin. Bei einer Eindringtiefe von 20 nm wird für diese Messungen ein mittlerer E-Modul $E_{\text{IT}}^{\text{max}}$ von $(16,4 \pm 4,5)$ GPa berechnet. Eine weitere Gruppe an Messungen weist ein gemischtes Verhalten auf (blaue Kurven), d. h. die gemessenen Last-Eindringtiefe-Kurven und die daraus ermittelten tiefenabhängigen E-Modulverläufe können keiner der zwei Phasen klar zugeordnet werden.

Untersuchung von WS_2 -Pulver

Für die zweite Untersuchung wird auf einem Korund- oder Stahlsubstrat verriebenes Pulver aus anorganischen, fullerenartigen WS_2 -Partikeln verwendet. Mittels Nanoindentation wird in mehreren Messreihen der E-Modul $E_{\text{IT}}^{\text{min}}$ des so entstandenen WS_2 -Films ermittelt. In Abbildung 4.29 sind als Beispiel die in Messreihe 3, bestehend aus neun Einzelmessungen, bestimmten E-Modulverläufe von verriebenem WS_2 -Pulver auf einem Korundsubstrat dargestellt.

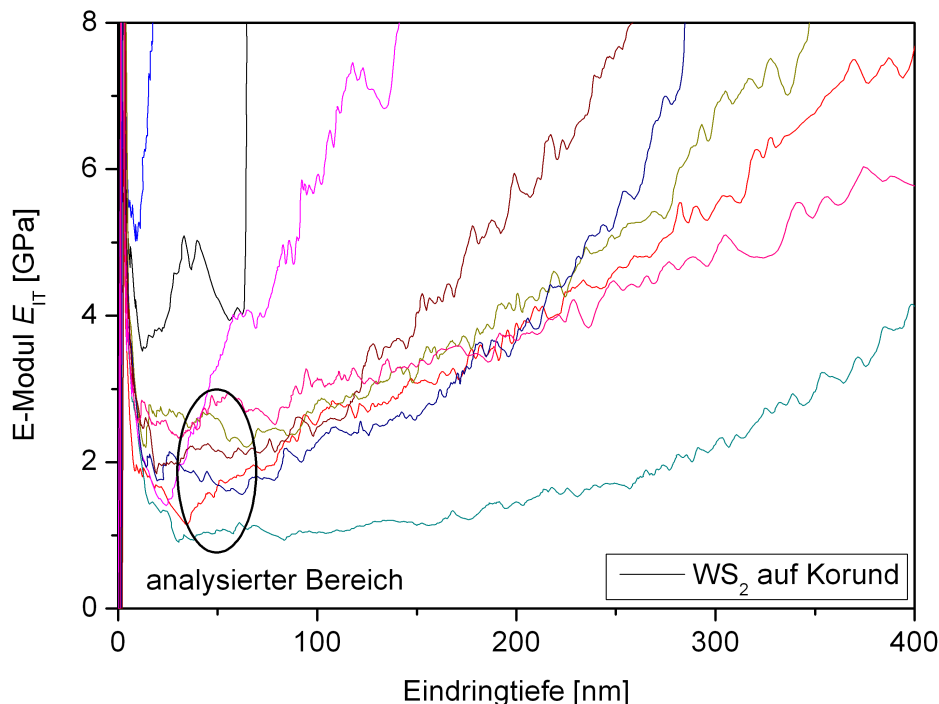


Abbildung 4.29: Tiefenabhängige Verläufe des E-Moduls von auf einem Korundsubstrat verriebenem WS_2 -Pulver. Sieben der ursprünglich neun Messungen wurden ausgewertet.

Von den neun in dieser Messreihe durchgeführten Einzelmessungen werden sieben ausgewählt, die ein typisches Schicht-Substrat-Verhalten aufweisen. Für eine Eindringtiefe von 50 nm wird über diese sieben Kurven gemittelt, um eine Abschätzung für den E-Modul des fullerenartigen Wolframdisulfids zu erlangen. Insgesamt werden so drei Messreihen ausgewertet, deren Ergebnisse in Tabelle 4.18 aufgeführt sind. Es ergibt sich für das verriebene Pulver aus Wolframdisulfid ein mittlerer E-Modul $E_{\text{IT}}^{\text{min}}$ von $(2,1 \pm 0,8)$ GPa.

Zusammenfassend lässt sich für den E-Modul E_{IT} von fullerenartigem Wolframdisulfid folgende Einschränkung festhalten: $(2,1 \pm 0,8) \text{ GPa} \leq E_{\text{IT}} (16,4 \pm 4,5) \text{ GPa}$. Damit liegt der E-Modul von fullerenartigem Wolframdisulfid in der selben Größenordnung wie der für ebene WS_2 -Schichten in der Literatur angegebene Wert von 7,2 GPa und ist deutlich geringer als der für WS_2 -Nanoröhrchen in Längsrichtung gemessene Wert von etwa 150 GPa (siehe Kapitel 2.2.2).

Messreihe	Anzahl Messungen	Substrat	$E_{\text{IT}}^{\text{min}}$ (GPa)	$\sigma E_{\text{IT}}^{\text{min}}$ (GPa)
1	8	Stahl	2,0	0,2
2	5	Korund	2,0	1,8
3	7	Korund	2,2	0,8
Mittelwert	23	Stahl/Korund	2,1	0,8

Tabelle 4.18: Mittels Nanoindentation bestimmter E-Modul E_{IT} von anorganischem, fullerenartigem Wolframdisulfid-Pulver, welches auf einem Korund- bzw. Stahlsubstrat verrieben wurde.

4.3.5 Berechnung effektiver Materialeigenschaften

Zusätzlich zur Messung des E-Moduls und der Härte der Kompositschichten erfolgt eine theoretische Berechnung dieser mechanischen Eigenschaften für einen WS_2 -Anteil der Schichten von 0 Gew.-% bis 40 Gew.-%. Für die Bestimmung eines effektiven E-Moduls werden die Modelle von Voigt, Reuss, Ishai & Cohen, Paul und Ju & Chen für eine Matrix mit eingebetteten Partikeln verwendet (siehe Kapitel 2.1.2). Eine effektive Härte wird über eine Mischungsregel

Material	E-Modul (GPa)	Härte (GPa)	Poissonzahl	Dichte (g/cm^3)
WS_2	7,2	0,60	-	7,0
Al_2O_3	61,5	2,74	0,2	3,9
Ormosil	31,9	1,87	0,2	2,3

Tabelle 4.19: Für die Berechnung effektiver Eigenschaften verwendete Parameter.

ermittelt. Für diese Berechnung werden die in Tabelle 4.18 aufgeführten Parameter benutzt. Die Parameter für den E-Modul und die Härte der Al_2O_3 -Matrix werden dabei aus einer Mittelung der Messwerte für die reinen Al_2O_3 -Schichten gewonnen, die bei 900 °C getempert wurden.

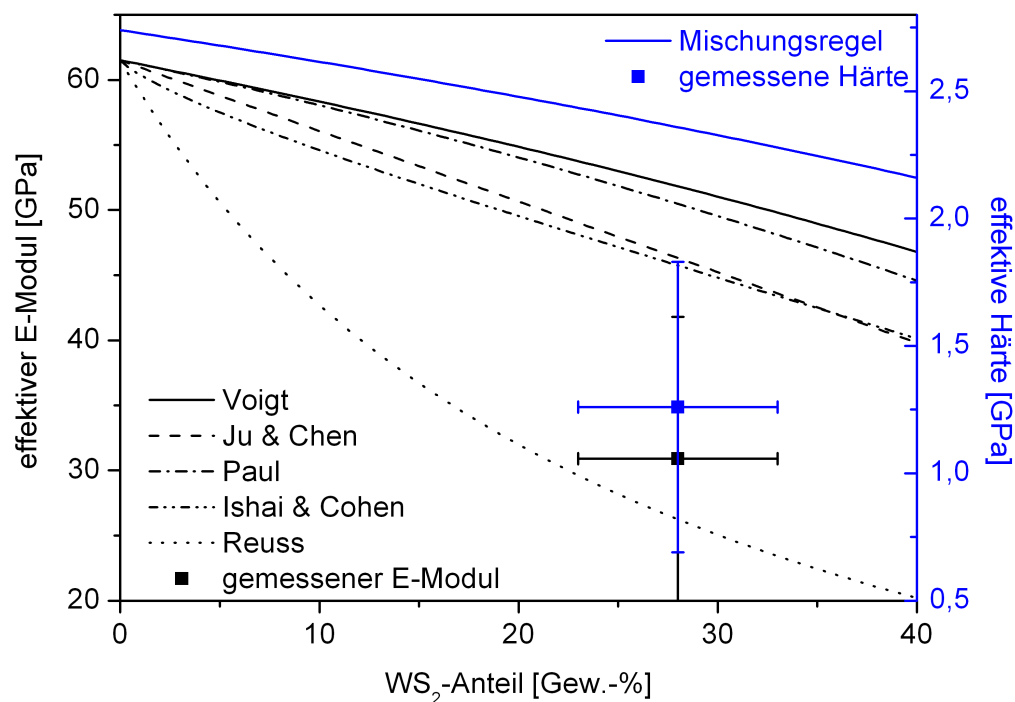


Abbildung 4.30: Berechnete effektive Materialeigenschaften sowie gemessene H_{IT} - und E_{IT} -Werte von bei 900 °C getemperten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ -Schichten in Abhängigkeit vom WS_2 -Gehalt.

Im Fall der WS_2 -Partikel werden die Literaturwerte für die Härte und den E-Modul von WS_2 -Schichten als Parameter für die Berechnung angenommen. Dabei wird von einem WS_2 -Gehalt von 28 Gew.-%, dem mittleren Wert der zwei Schichten aus den Serien 19 und 20, deren WS_2 -Gehalt mittels einer XRF-Messung bestimmt wurde (siehe Abschnitt 4.2.2), und einer

Unsicherheit von 5 Gew.-% ausgegangen. Das Ergebnis der Berechnungen für die Komposit-schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

Die Modelle zeigen eine deutliche Abnahme des E-Moduls und der Härte mit steigendem WS_2 -Gehalt, wobei die Modelle von Voigt und Paul nur einen relativ schwachen Abfall des E-Moduls anzeigen, während das Reuss-Modell von einem sehr starken Einfluss der Partikel ausgeht. Die Modelle von Ju & Chen und Ishai & Cohen liegen dazwischen. Für einen Partikelgehalt von nur wenigen Gewichtsprozent sagen alle Modelle übereinstimmend einen sehr geringen Einfluss der Partikel auf die Eigenschaften des Komposits vorher, was sich in den Messungen an den Sol-Gel-Schichten mit niedrigem WS_2 -Gehalt auch zeigte. Zum Vergleich sind die gemittelten Messwerte der bei 900 °C getemperten Kompositschichten aus den Probenserien 19 und 20 mit einem deutlich höheren Anteil an WS_2 -Partikeln ebenfalls im Diagramm aufgetragen. Während der Messwert für den E-Modul zwischen den durch die Modelle von Ju & Chen und Ishai & Cohen vorhergesagten Werten einerseits sowie dem Wert des Reuss-Modells andererseits liegt, beträgt die gemessene Härte nur etwa 55 % des mit der Mischungsregel berechneten effektiven Wertes.

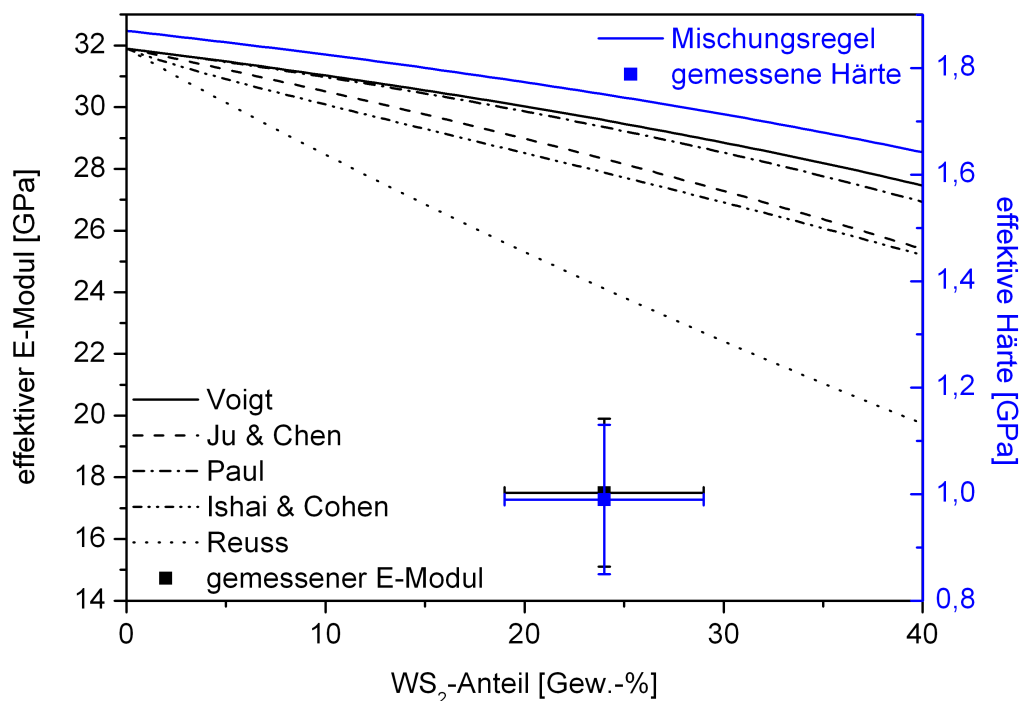


Abbildung 4.31: Berechnete effektive Materialeigenschaften sowie gemessene Härte- und E-Modulwerte von bei höheren Temperaturen präparierten Kompositschichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid in Abhängigkeit vom WS_2 -Gehalt.

Bei der Berechnung der effektiver Materialeigenschaften wird im Falle der Ormosilschichten von den Messwerten der bei höheren Temperaturen präparierten Schichten ausgegangen, da sich bei den bei niedrigen Temperaturen präparierten Schichten kein signifikanter Unterschied im mechanischen Verhalten zwischen den Schichten mit und ohne WS_2 -Partikel gezeigt hat. Es werden daher die in Tabelle 4.16 berechneten Mittelwerte für H_{IT} und E_{IT} für die undotierten Schichten als Parameter für die Ormosilmatrix verwendet. Die so bestimmten effektiven E-Modul-

dul- und Härtewerte sind zusammen mit den Mittelwerten der Messwerte in Abbildung 4.31 aufgetragen. Der gemessene Eindringmodul liegt klar unter den theoretisch ermittelten effektiven Werten für den E-Modul. Im Fall der Modelle von Ju & Chen und Ishai & Cohen sind die berechneten Werte um etwa einen Faktor 1,7 höher, im Fall des Reuss-Modells beträgt der Faktor noch circa 1,4. Ebenso wie bei den Aluminiumoxidschichten beträgt auch hier die gemessene Härte nur etwa 57 % der berechneten effektiven Härte.

4.4 Tribologische Eigenschaften

Das tribologische Verhalten der Sol-Gel-Schichten wird für trockenes Gleiten mittels einer Kugel-Scheibe-Geometrie und einer Stahlkugel als Gegenkörper untersucht. Dabei wird der Reibkoeffizient bestimmt.

4.4.1 Reibkoeffizienten der Al_2O_3 -Schichten

In einer ersten Messung werden bei einer Belastung von 5 N und einer Frequenz von 20 Hz die Reibkoeffizienten μ von zwei reinen Aluminiumoxidschichten (Nr. 19 und 46) sowie zweier dotierter Aluminiumoxidschichten mit einem eher geringen Wolframdisulfidanteil (Nr. 42 und 46 aus Serie 6), die alle bei 900 °C getempert wurden, ermittelt. Wie in Abbildung 4.32 zu sehen ist, verhält sich eine Kompositschicht (Nr. 46) ähnlich wie die zwei reinen Aluminiumoxidschichten. Während der ersten 3000 Zyklen schwankt μ zwischen 0,48 und 0,78 und

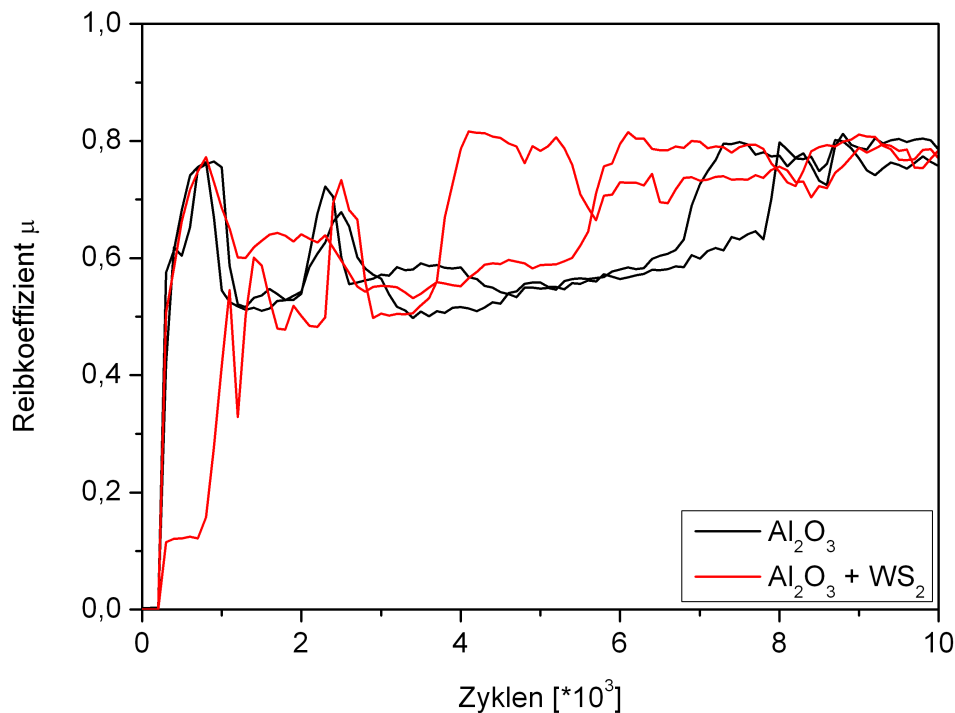


Abbildung 4.32: *Reibkoeffizient von Aluminiumoxidschichten mit einem geringen Anteil an Wolframdisulfid-Partikeln sowie von reinen Al_2O_3 -Schichten. Bei einer der Kompositschichten kommt es während der ersten 700 Zyklen zu einer starken Reduktion der Reibung.*

steigt dann von circa 0,5 erst langsam und schließlich steil auf etwa 0,8 an. Nach der Tribotest sind die Schichten komplett durchgerieben. Bei der zweiten dotierten Schicht (Nr. 42) zeigt sich ein anderes Verhalten. Hier wird für die ersten 700 Zyklen ein sehr niedriger Reibkoeffizient von $0,15 \pm 0,07$ gemessen, ehe der Wert steil ansteigt und sich dem der anderen Schichten angleicht. Zum Vergleich wird unter den selben Bedingungen auch der Reibkoeffizient eines unbeschichteten, geläpften Edelstahlbleches sowie von auf Stahlsubstraten (aus 100Cr6-Stahl) verriebenem, kommerziell erhältlichem MoS_2 -Pulver gemessen. Für unbeschichteten Edelstahl

ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den ersten drei Aluminiumoxidschichten. Nach einer Einlaufphase mit schwankendem Reibkoeffizienten stabilisiert sich der Wert für μ bei $0,75 \pm 0,10$. Für das MoS₂-Pulver ergibt sich ein anfänglicher Koeffizient von 0,12, der bei einem polierten Stahlsubstrat langsam über mehrere tausend Zyklen und bei einem geläpptem Stahlsubstrat innerhalb von knapp 1000 Zyklen auf den für Stahl üblichen Wert ansteigt.

In einem zweiten Versuch werden zwei reine Aluminiumoxidschichten (Nr. 216 und 215) und zwei Kompositschichten (Nr. 204 und 212) aus Probenserie 19 mit einem höherem WS₂-Gehalt von 26 Gew.-% bei einer Belastung von 1 N und einer Frequenz von 2 Hz untersucht. In diesem Fall ergibt sich ein deutlicher Unterschied bei den gemessenen Reibkoeffizienten wie Abbildung 4.33 zeigt. Während die reinen Aluminiumoxidschichten zu Beginn des Versuchs

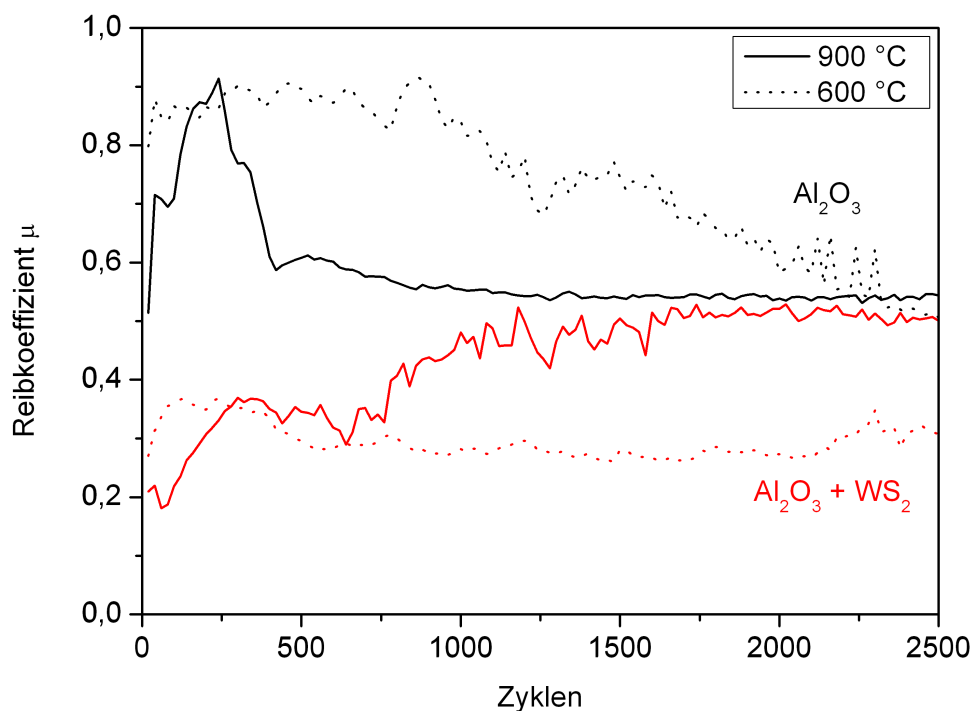


Abbildung 4.33: *Reibkoeffizienten von Al₂O₃-Kompositschichten mit etwa 26 Gew.-% WS₂ (Probe 204 und 212) sowie von reinen Aluminiumoxidschichten (Nr. 216 und 215), die bei 900 °C und 600 °C getempert wurden: Es kommt zu einer deutlichen Reduktion der Reibung durch die anorganischen Fullerene.*

einen mittleren Reibkoeffizienten von $0,76 \pm 0,10$ bzw. $0,87 \pm 0,03$ aufweisen, hat sich der Wert für μ bei den Kompositschichten verringert. Der Reibkoeffizient steigt im Fall der bei 900 °C getemperten Schicht (Nr. 204) von anfangs etwa 0,2 auf $0,34 \pm 0,02$ während der Zyklen 250 bis 750 und nähert sich dann dem Stahlwert an, der bei dieser Last etwa 0,5 beträgt. Der Reibkoeffizient der bei 600 °C getemperten Kompositschicht (Nr. 212) beträgt $0,30 \pm 0,03$ über die ersten 2500 Zyklen gemittelt und steigt so langsam an, dass er erst nach 10.000 Zyklen vollständig den Wert für Stahl erreicht. Die Schichten sind auch am Ende dieses Versuches nach 10.000 Zyklen komplett durchgerieben. Der Gegenkörper, eine Kugel aus 100Cr6-Stahl, zeigt ebenfalls Spuren von Abrieb.

4.4.2 Reibkoeffizienten der Ormosil-Schichten

Der Reibkoeffizient von Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid, die bei verschiedenen Temperaturen wärmebehandelt wurden und einen unterschiedlichen Anteil an WS_2 -Partikeln enthalten, wird für mehrere Normalkräfte mit der selben Kugel-Scheibe-Geometrie wie bei den Aluminiumoxidschichten ermittelt.

Mit einer Last von 1 N und einer Frequenz von 2 Hz wird der Reibkoeffizient μ zweier reiner Ormosilschichten, die bei 150 °C (Nr. 55-1) und 295 °C (Nr. 59) präpariert wurden, gemessen. In Abbildung 4.34 sind die ermittelten Werte für die ersten 3000 der insgesamt 10.000 gemessenen Zyklen aufgetragen. Beide Messkurven unterscheiden sich kaum, wobei die Reib-

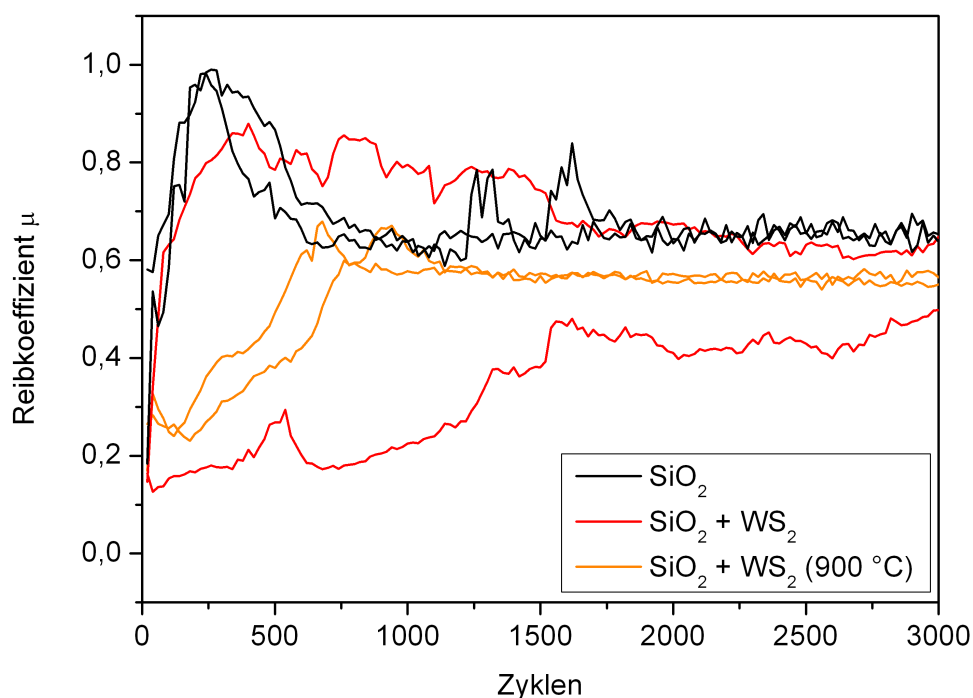


Abbildung 4.34: Bei einer Belastung von 1 N gemessene Reibkoeffizienten von zwei organisch modifizierten Siliziumoxidschichten sowie von vier Kompositschichten, von denen zwei bei einer deutlich höheren Temperatur von 900 °C als die anderen Schichten getempert wurden. Drei der Kompositschichten weisen einen verringerten Reibkoeffizienten auf.

koeffizienten der Schichten über dem Wert des Stahls liegen und einen Anfangswert von bis zu 1,0 annehmen. Ebenfalls in der Graphik enthalten sind die Ergebnisse für vier Kompositschichten mit einem hohen WS_2 -Anteil von 26 Gew.-% bis 35 Gew.-%. Zwei Schichten wurden bei ähnlichen Temperaturen hergestellt wie die reinen Ormosilschichten, nämlich bei 200 °C (Nr. 164) und 300 °C (Nr. 162), und zwei Schichten wurden bei 900 °C getempert (Proben 168 und 155). Eine Kompositschicht (Nr. 164) verhält sich ebenso wie die undotierten Schichten, bei den anderen drei Kompositschichten ist μ während der ersten Zyklen deutlich reduziert. Im Fall der bei 300 °C getemperten Schicht (Nr. 162) beträgt der Reibkoeffizient zu Beginn $0,016 \pm 0,02$ (gemittelt für die ersten 400 Zyklen) und nähert sich dann mit einer Spitze bei etwa 500 Zyklen dem Stahlwert an, der jedoch erst bei 3000 Zyklen endgültig erreicht wird. Die zwei

bei 900 °C getemperten Proben ähneln sich stark und zeigen einen nicht ganz so deutlichen reibungsmindernden Effekt. Hier sinkt μ zuerst von gut 0,3 auf 0,24 und steigt dann bis zu Zyklus 680 bzw. 780 monoton an. Zum Vergleich wird auch der Reibkoeffizient eines kommerziell erhältlichen MoS₂-haltigen Gleitlacks (DIO-setral 57 N) unter den selben Bedingungen gemessen. Dieser zeigt ein deutliches Einlaufverhalten für etwa 100 bis 200 Zyklen und sinkt dabei von anfangs 0,3 kontinuierlich auf unter 0,1 ab.

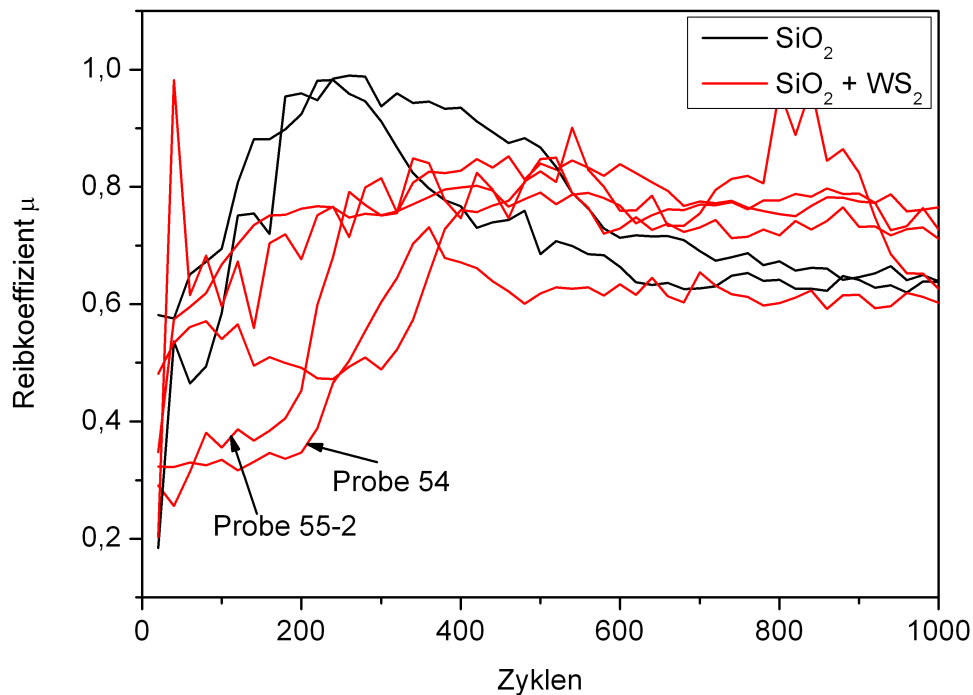


Abbildung 4.35: Bei einer Belastung von 1 N gemessene Reibkoeffizienten μ von fünf Ormosilschichten, die nur einen recht geringen Anteil von Wolframdisulfid enthalten. Zum Vergleich sind auch die gemessenen Reibkoeffizienten von zwei undotierten organisch modifizierten Siliziumoxidschichten im Diagramm aufgetragen.

Zusätzlich werden fünf Kompositschichten aus Serie 9 bzw. 14 mit einem deutlich niedrigeren WS₂-Gehalt untersucht (siehe Abb. 4.35). Zwei Schichten wurden bei 150 °C getempert (Nr. 55-2 und 13), eine bei 200 °C (Nr. 151) und zwei bei 295 °C (Nr. 50 und 54). Ein Einfluss der Temperatur des Temperns zeigt sich in den Messergebnissen nicht. Die Schichten 13, 50 und 151 verhalten sich fast genauso wie die undotierten Ormosilschichten, der Reibkoeffizient ist nur geringfügig verringert. Bei zwei Kompositschichten zeigt sich zu Beginn eine stärkere Reduktion der Reibung: Bei Schicht 54 beträgt $\mu = 0,33 \pm 0,01$ für gut 200 Zyklen, bei Schicht 55-2 ist $\mu = 0,34 \pm 0,05$ für 150 Zyklen. Um zu ermitteln, ob sich eventuell bei einer geringeren Last ein stärkerer reibungsmindernder Effekt bei den schwach dotierten Schichten zeigt, wird der Versuch mit einer Last von 0,2 N für vier Schichten (Nr. 13, 55-2, 50, 54) wiederholt. Hierbei zeigt sich jedoch keine Verbesserung, stattdessen verschwindet die Reduktion von μ fast völlig.

Eine weitere Messung mit dem selben Messaufbau findet mit einer Normalkraft von 10 N statt. Hierbei werden zwei undotierte Schichten, die bei 250 °C (Nr. 143) und 300 °C (Nr. 89)

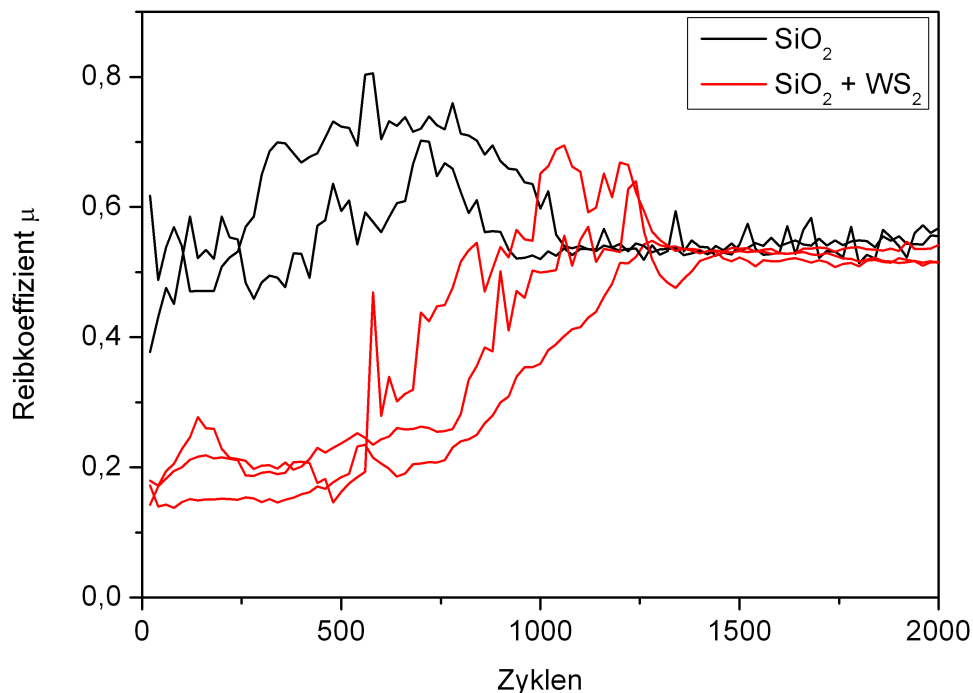


Abbildung 4.36: Bei einer Belastung von 10 N gemessene Reibkoeffizienten von Ormosilschichten mit und ohne inkorporierte WS_2 -Partikel. Der Schmierstoff führt zu einer Reduktion von μ auf etwa 0,2 für gut 500 Zyklen.

getempert wurden, sowie drei bei 200 °C (Nr.164), 250 °C (Nr. 173) und 300 °C (Nr.159) präparierte WS_2 -haltige Kompositschichten mit einem hohen Anteil an anorganischen Fullerenen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.36 enthalten. Bei den reinen Ormosilschichten zeigt sich anfänglich ein Reibkoeffizient von etwa 0,5, der dann kurz ansteigt und schließlich den Stahlwert erreicht. Im Gegensatz dazu weisen die drei Kompositschichten übereinstimmend eine deutliche Senkung des Reibkoeffizienten für die ersten 500 Zyklen auf mit Werten für μ von $0,22 \pm 0,03$ (Nr. 164), $0,19 \pm 0,02$ (Nr. 173) und $0,15 \pm 0,01$ (Nr. 159). Dann folgt für die nächsten 500 Zyklen eine Angleichung an den Reibkoeffizienten von Stahl. Auffallend ist, dass auch Kompositschicht 164 einen so niedrigen Reibkoeffizienten aufweist, was beim für 1 N Last ermittelten Reibkoeffizienten nicht der Fall ist. Bei der Messung mit 10 N Last lässt sich ein kleiner Effekt der Temperatur des Temporns beobachten.

In Ergänzung zu den Messungen mit dem BAM-Tribometer erfolgt auch eine Untersuchung dreier Schichten, die bei 295 °C bzw. 300 °C getempert wurden, mit einem Mikrotribotest beim NPL (siehe Abb. 4.37). Dabei werden einmal eine Last von 13,7 mN und einmal eine Last von 137 mN gewählt. Untersucht werden eine undotierte Schicht (Probe 59), eine Schicht mit inkorporiertem WS_2 (Nr. 54) und eine weitere Kompositschicht, deren Matrix nur aus Glymo entstanden ist (Nr. 93). Bei beiden gewählten Lasten zeigt sich, dass die WS_2 -haltigen Schichten einen niedrigeren Reibung im Versuch erfahren. Im Fall der Belastung mit 137 mN verhalten die zwei Kompositschichten sich sehr ähnlich und weisen einen Reibkoeffizienten μ von etwa 0,55 statt 0,75 wie im Fall der undotierten Schicht auf. Der Reibkoeffizient der Glymo-basierten Schicht Nr. 93 ist mit einem relativ konstanten Messwert von 0,16 bei 13,7 mN Last

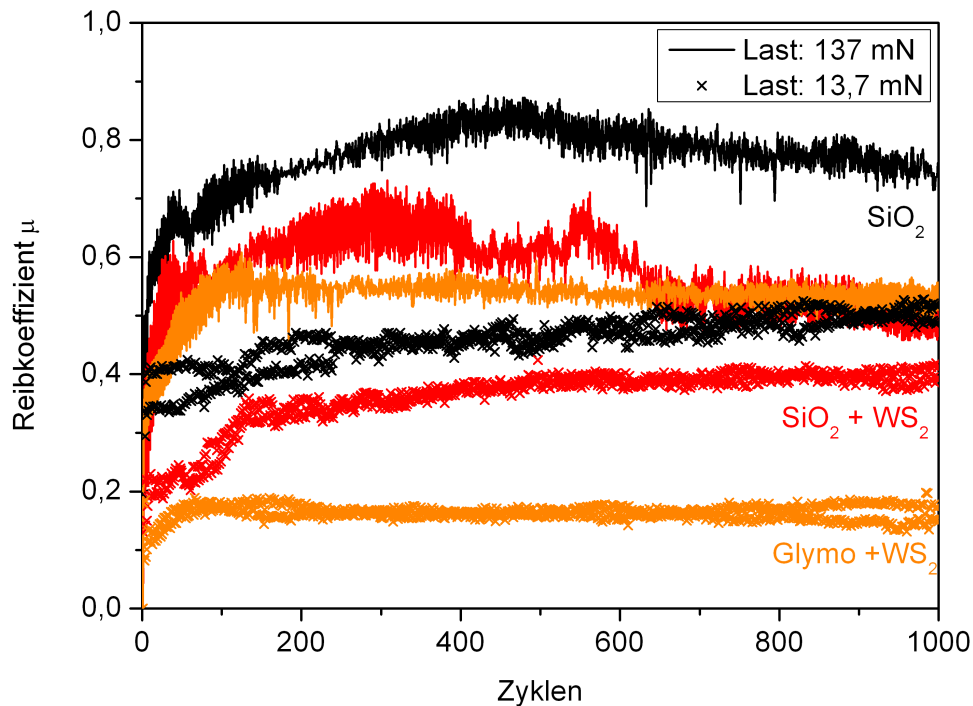


Abbildung 4.37: Mit einem Mikrotribotest ermittelte Reibkoeffizienten von drei Ormosilschichten. Die Einbettung von Wolframdisulfid-Partikeln reduziert die Reibung.

dagegen geringer als der Koeffizient der anderen Kompositschicht, der nach 120 Zyklen deutlich ansteigt, jedoch auch danach noch unterhalb des Messwertes für die reine Ormosilschicht liegt.

4.4.3 Variation der Feuchte und des Gegenkörpers

Während der tribologischen Untersuchung erfolgt zusätzlich zur Variation der Belastung, wie sie in den zwei vorhergehenden Abschnitten beschrieben wurde, auch eine Variation der Luftfeuchte sowie in einem Fall auch der Art des tribologischen Kontaktes. Dabei wird ermittelt, ob und wie sich der gemessene Reibkoeffizient verändert.

Einfluss des Sauerstoffs und der Luftfeuchte

Der Reibkoeffizient einer reinen Aluminiumoxidschicht (Nr. 216) und einer WS-haltigen Kompositschicht (Nr. 204), die bei 900 °C getempert wurden, werden mit 1 N Last bei drei verschiedenen relativen Luftfeuchten, nämlich 5 %, 50 % (siehe auch Abschnitt 4.4.1) und 95 % gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Für die reine Aluminiumoxidschicht ergibt sich zu Beginn ein Reibkoeffizient μ von $0,47 \pm 0,07$ bei 5 % Feuchte, von $0,76 \pm 0,10$ bei 50 % Feuchte und von $0,53 \pm 0,06$ bei 95 % Feuchte. Dabei wird in den ersten zwei Fällen schon nach mehreren hundert Zyklen der Reibwert des Edelstahl von circa 0,05 erreicht, während bei hoher Luftfeuchte erst nach 1700 Zyklen ein Anstieg von μ auf 0,8 erfolgt und dann für den Rest des Versuches bis 10.000 Zyklen konstant bleibt.

Bei der Kompositschicht zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Einfluss der Luftfeuchte. Bei 5 % relativer Feuchte beträgt μ $0,12 \pm 0,01$, wobei der Wert ab 500 Zyklen erst langsam und dann

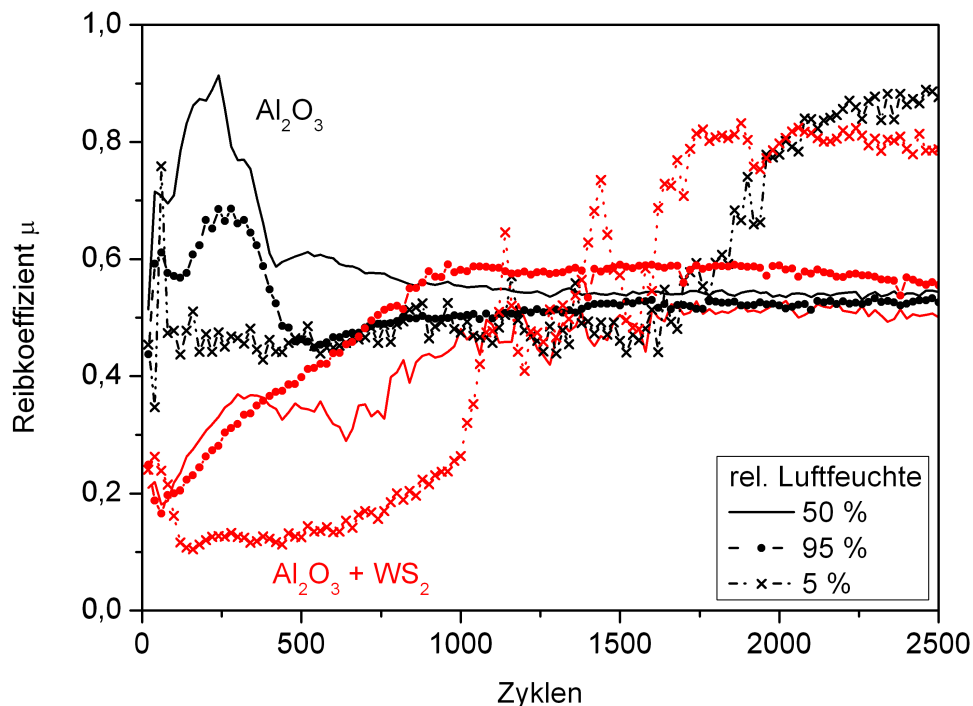


Abbildung 4.38: Der Reibkoeffizient von Aluminiumoxidschichten mit und ohne inkorporierte WS_2 -Partikel ist stark von der Luftfeuchte abhängig.

ab 1000 Zyklen steil ansteigt, bei 50 % relativer Feuchte liegt μ bei $0,34 \pm 0,02$ und bei 95 % relativer Feuchte wird ein von 0,25 stetig ansteigender Reibkoeffizient gemessen.

Es zeigt sich also, dass bei den drei eingestellten relativen Luftfeuchten in allen Fällen die Kompositschicht einen deutlich niedrigeren Reibkoeffizienten aufweist als die reine Aluminiumoxidschicht.

Auch bei den Ormosilschichten erfolgt eine Variation der relativen Luftfeuchte. In diesem Fall werden zwei bei 200 °C getemperte Ormosilschichten (Nr. 161 und 145) mit ähnlicher Rauheit und vergleichbaren Werten für Härte und E-Modul, von denen eine WS_2 -Partikel enthält (Probe 161) bei einer relativen Feuchte von 18 % einem Reibtest unterzogen. Die Messung wird für verschiedene Normalkräfte wiederholt. Dabei ergibt sich bei der undotierten Ormosilschicht für den Reibkoeffizienten sowohl für zwei Messungen mit 1 N Last als auch bei einer Messung mit 2 N Last ein recht ähnliches Ergebnis: Beginnend bei einem Wert für μ von etwa 0,14 steigt der Koeffizient innerhalb der ersten zweihundert Zyklen an und bleibt dann konstant bei $0,53 \pm 0,07$. Die WS_2 -haltige Schicht wird bei drei verschiedenen Lasten von 1 N, 2 N und 5 N untersucht. Wie bei den Messungen bei 50 % Feuchte in Abschnitt 4.4.2 ergibt sich auch hier nach einer kurzen Einlaufphase von maximal 200 Zyklen ein verringerter Reibkoeffizient, der nach einer bestimmten Zahl an Zyklen ansteigt. Bei 1 N Last beträgt $\mu = 0,13 \pm 0,04$ und steigt ab 1000 Zyklen langsam an (siehe Abb. 4.39), ebenso wie bei 2 N Last mit $\mu = 0,12 \pm 0,02$. Bei einer Belastung von 5 N liegt der Reibkoeffizient bei $\mu = 0,09 \pm 0,02$, steigt jedoch schon ab 1200 Zyklen stark an.

Die Messung mit 1 N Last wird im Fall der Kompositschicht außerdem noch einmal in trockenem Stickstoff wiederholt, um zu ermitteln, ob die Präsenz bzw. das Fehlen von Sauerstoff

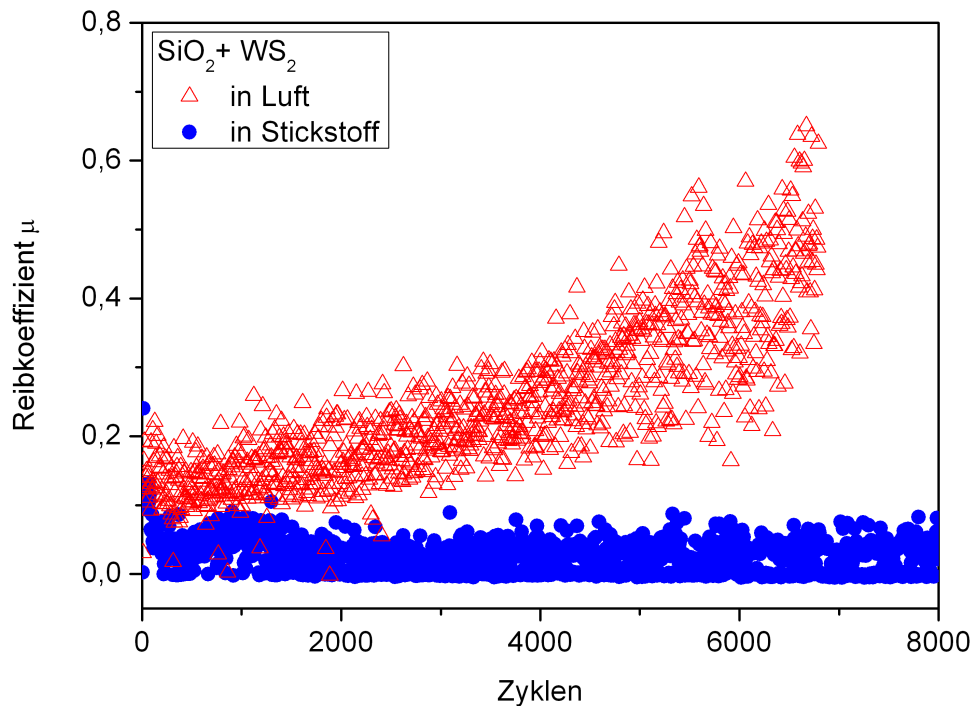


Abbildung 4.39: In Luft mit 18 % relativer Feuchte und in trockenem Stickstoff (N_2) gemessener Reibkoeffizient einer Kompositschicht mit einer Ormosilmatrix (Nr. 161).

die Schmierwirkung des fullerenartigen Wolframdisulfids beeinflusst (siehe Abb. 4.39). Dabei zeigt sich für die gesamte Dauer der Messung mit insgesamt 25.000 Zyklen ein sehr niedriger Reibkoeffizient von $0,028 \pm 0,025$, der deutlich unter dem Wert für die Messung in Luft liegt. Die hohe Messunsicherheit rührt hierbei von der verwendeten Apparatur her.

Variation der Tribopaarung

In einem Versuch wird im BAM-Tribometer als Gegenkörper zur Sol-Gel-Schicht statt einer Stahlkugel ein Stahlzylinder verwendet, um statt eines punktförmigen Kontaktes eine eher linienförmige Kontaktzone zwischen der Schicht und dem Gegenkörper zu erzeugen. Die so untersuchte Schicht besteht aus einer organisch modifizierten Siliziumoxidmatrix mit eingebetteten WS_2 -Partikeln (Nr. 159). Die Messung liefert einen Reibkoeffizienten μ von $0,28 \pm 0,01$ gemittelt über die ersten 500 Zyklen, wie Abbildung 4.40 zeigt. Dieser Wert steigt ab etwa 600 Zyklen stark an. Nach einigen Schwankungen stabilisiert sich der gemessene Reibwert nach gut 3000 Zyklen bei einem Wert von 0,57, was typisch für das Edelstahlsubstrat ist. Nach Ende des Versuches mit insgesamt 10.000 Zyklen ist die Kompositschicht vollständig durchgerieben.

4.4.4 Zusammensetzung des Tribofilms

Um die durch die inkorporierten WS_2 -Partikel hervorgerufene Schmierwirkung besser zu verstehen, erfolgt eine Untersuchung des Tribofilms bzw. Reibfilms, der während eines tribologischen Kontaktes entsteht. Für diese Analyse wird eine Kompositschicht mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid und eingebetteten WS_2 -Partikeln, die bei 300 °C

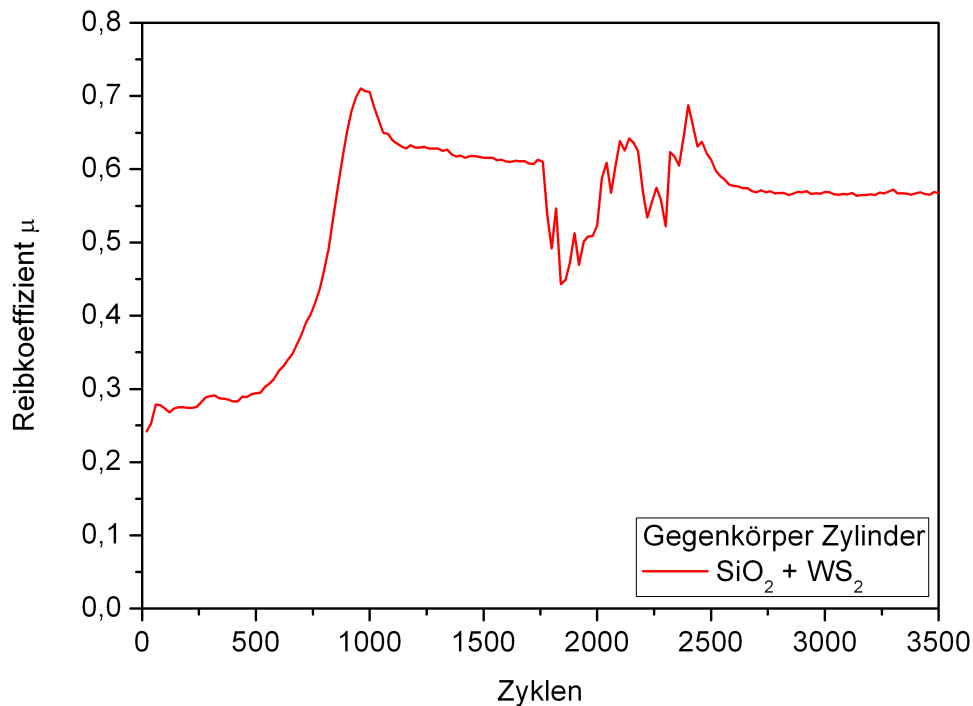


Abbildung 4.40: *Reibkoeffizient einer Ormosilschicht mit WS_2 -Partikeln (Nr. 159) aus einer Messung mit einem zylindrischen Gegenkörper*

getempert wurde, verwendet (Schicht Nr. 159). Der Tribofilm wird erzeugt, indem die Kompositschicht einem ähnlichen Tribotest wie zuvor (siehe Abschnitt 4.4.2) mit einer Kugel-Scheibe-Geometrie unterzogen wird. Die tribologische Beanspruchung wird nach 200 Zyklen beendet, da sich zu diesem Zeitpunkt bereits ein reibungsmindernder Tribofilm ausgebildet hat, der zu einem sehr niedrigen Reibkoeffizienten von 0,14 führt, wie in Abbildung 4.41 dargestellt ist. Die Kompositschicht ist zudem zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig durchgerieben. Unter dem Lichtmikroskop lässt sich in der Reibspur stellenweise ein dunkelgrau-glänzender Tribofilm beobachten.

Mittels der FIB-Technik wird quer zur Reibspur ein Schnitt durch die Probe präpariert und mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 4.42 ist eine Aufnahme des Querschnittes zu sehen. Innerhalb der konkaven Wölbung der Reibspur hat sich ein bis zu 500 nm dicker Tribofilm gebildet, der im TEM-Bild mit mittlerer Helligkeit erscheint. Der Film wirkt relativ homogen mit Ausnahme von Poren im linken Bereich in Abbildung 4.42. Unter dem Tribofilm befindet sich noch ein etwa $1,5 \mu\text{m}$ dicker Rest der Kompositschicht, der von seiner Zusammensetzung weitgehend unverändert erscheint, d. h. sowohl die Struktur der hell erscheinenden Ormosilmatrix als auch die Form und die Verteilung der auf den Aufnahmen dunklen WS_2 -Partikel wirken unverändert.

Die TEM-Aufnahmen zeigen jedoch, dass die Schicht von zwei Rissen durchzogen wird, die ausgehend von der Grenzfläche zum Tribofilm schräg in Richtung Substrat von der Reibspur weg verlaufen. Die Grenzfläche zwischen Schicht und Tribofilm sowie den Beginn eines der Risse zeigt Abbildung 4.43(a). Man sieht, dass Schicht und Tribofilm nicht überall eng verbunden sind, sondern sich stellenweise ein schmaler Zwischenraum befindet.

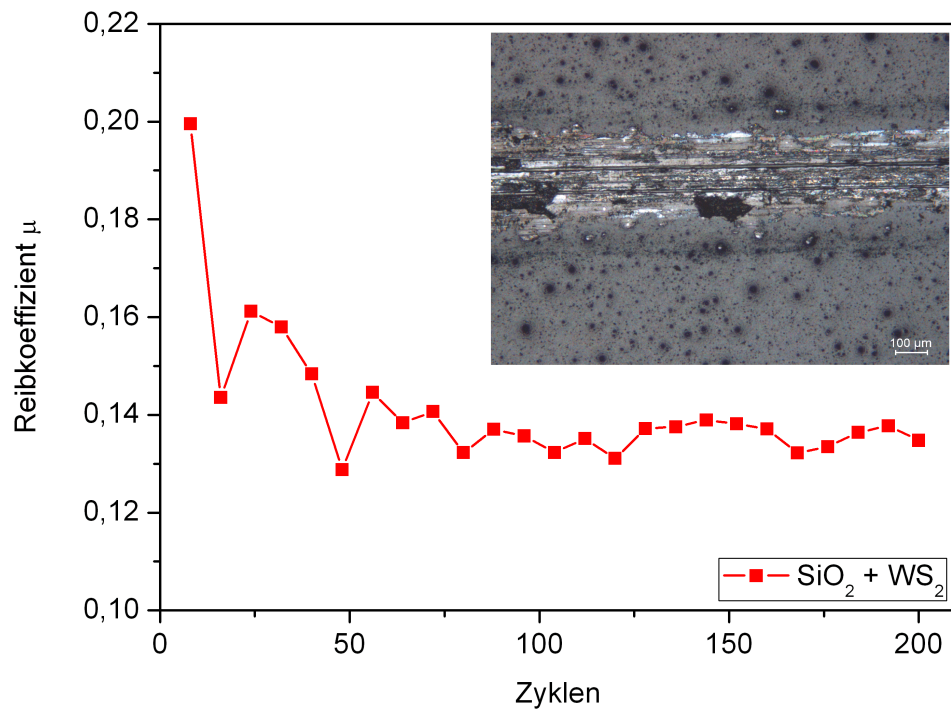


Abbildung 4.41: Nach 200 Zyklen wird ein Tribotest einer Ormosilschicht mit WS_2 -Partikeln auf einem Edelstahlsubstrat (Nr. 159) vorzeitig beendet und die entstandene Reibspur, die auf der Mikroskopaufnahme dargestellt ist, näher untersucht.

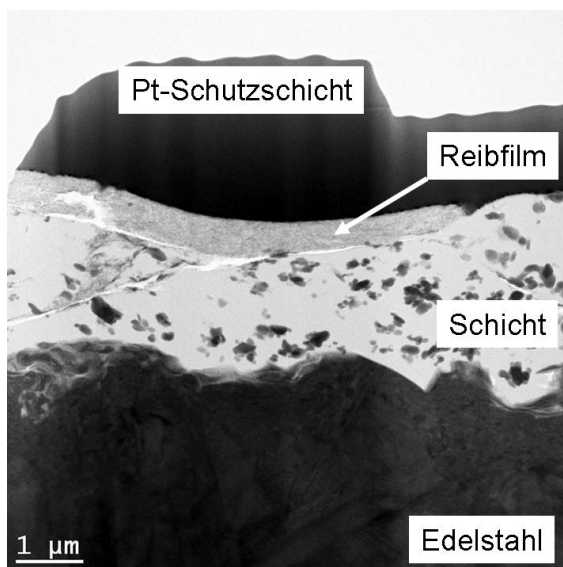


Abbildung 4.42: Querschnitt der Komposit-schicht (Probe 159) nach dem frühzeitig beendeten Tribotest.

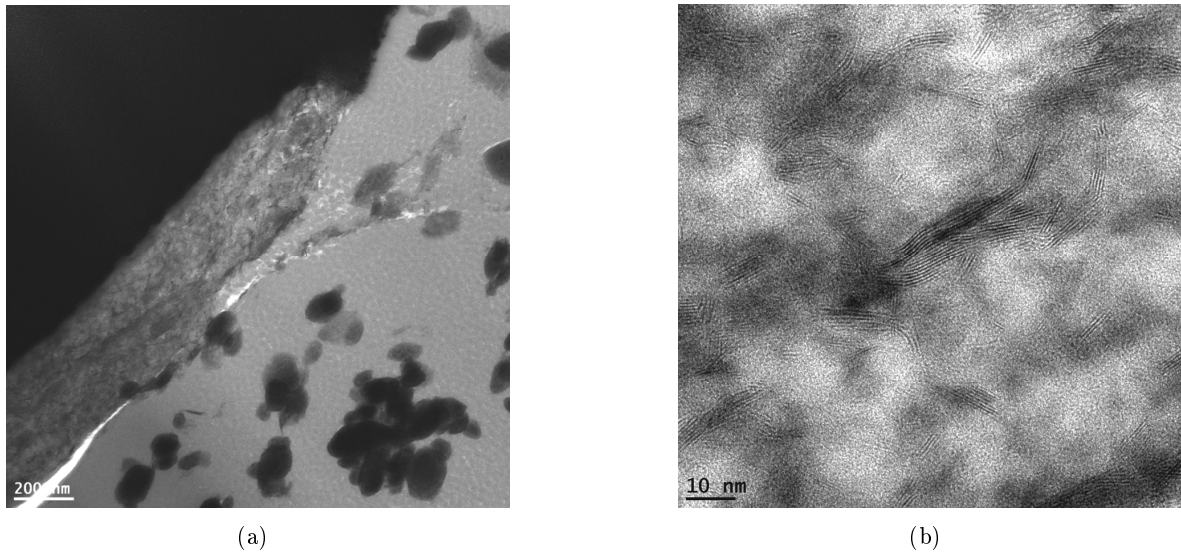


Abbildung 4.43: Die Grenzfläche zwischen dem Tribofilm und der Kompositschicht ist in 4.43(a) abgebildet. Innerhalb des Tribofilms sind die WS₂-Partikel nicht mehr intakt, stattdessen können abgescherte WS₂-Lagen beobachtet werden (siehe 4.43(b)).

Innerhalb des Tribofilms sind keine intakten anorganischen Fullerene zu beobachten, stattdessen sind Bruchstücke bestehend aus mehreren parallelen WS₂-Lagen sowie einzelne WS₂-Schichten vorhanden (siehe Abb. 4.43(b)). Auf einigen Aufnahmen erscheint die Anordnung der WS₂-Stücke nicht beliebig. Stattdessen scheinen sich hier die WS₂-Lagen in den Zwischenräumen zwischen noch intakten SiO₂-Partikeln aus der Matrix zu befinden.

Die elementare Zusammensetzung des Tribofilms wird mit einer EDX-Analyse bestimmt. Wie in Abbildung 4.44 für einen Teil des Querschnitts dargestellt, lassen sich im Tribofilm sowohl Silizium und Sauerstoff, die Bestandteile der Matrix, als auch Wolfram und Schwefel nachweisen. Aufgrund von Überlagerungen mit den Platin-Linien werden diese Elemente fälschlicherweise auch in der Schutzschicht darüber detektiert. Desweiteren ist Kohlenstoff sowohl in der Schicht als auch im Tribofilm enthalten (nicht in Abb. 4.44 dargestellt). Eisen wird wie erwartet im Edelstahlsubstrat aber auch in geringeren Mengen im Tribofilm gefunden. In letzterem Fall stammt es vermutlich von der Stahlkugel, die im Triboversuch als Gegenkörper verwendet wurde.

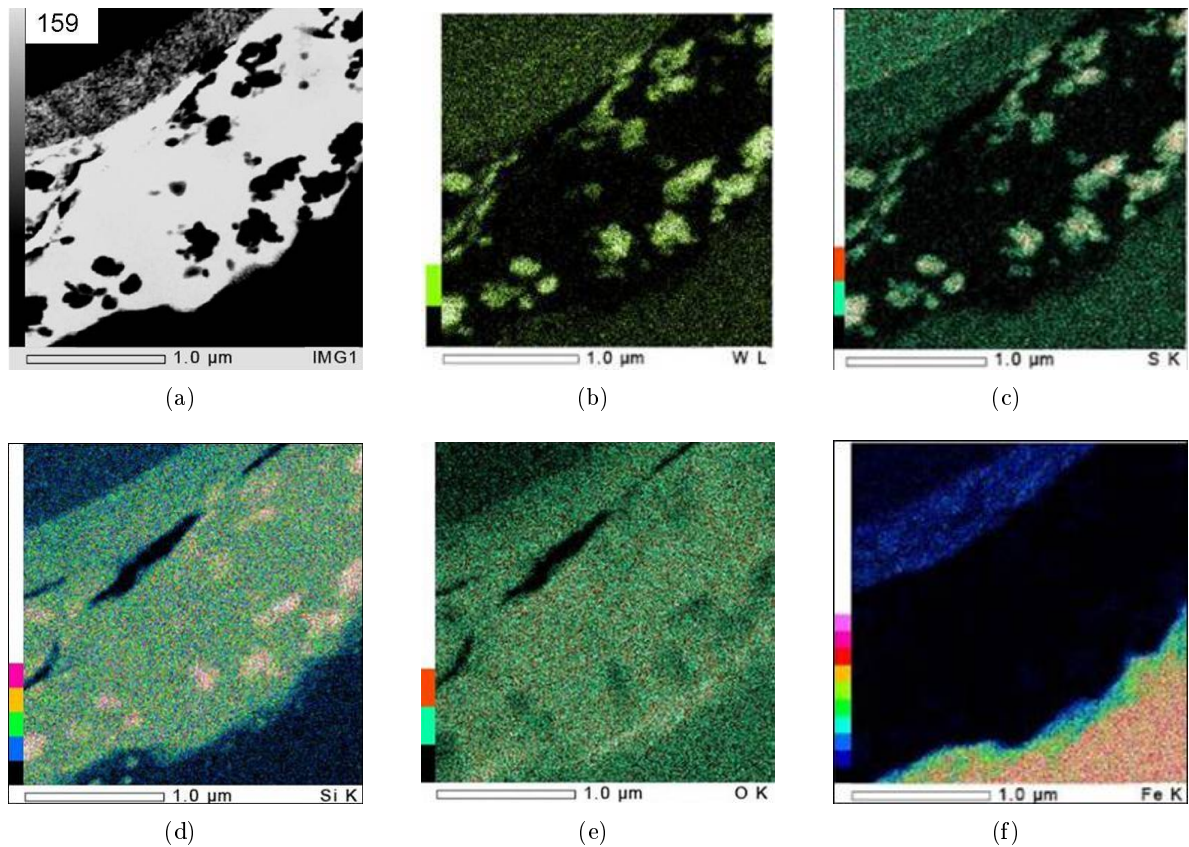


Abbildung 4.44: Elementverteilung im Tribofilm und im unmodifizierten Bereich der Kompositschicht mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid (Nr. 159). Innerhalb des Tribofilms können neben Silizium und Sauerstoff auch Schwefel und Wolfram sowie Eisen nachgewiesen werden. Letzteres stammt vermutlich vom Gegenkörper während des Tribotests - einer Stahlkugel.

Kapitel 5

Diskussion und Bewertung der Ergebnisse

5.1 Einbettung von WS₂-Partikeln in Sol-Gel-Schichten

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass ein Sol-Gel-Verfahren erfolgreich verwendet werden kann, um anorganische, fullerenartige WS₂-Partikel in dünne Schichten aus Aluminiumoxid oder organisch modifiziertem Siliziumoxid einzubetten. Die vorgefertigten WS₂-Partikel liegen dabei herstellungsbedingt überwiegend in Form von Aggregaten vor, was sich daran zeigt, dass für eine gute Dispersion des Wolframdisulfids in den zwei verschiedenen WS₂-haltigen Solen eine Ultraschallbehandlung und die Verwendung eines Dispergators notwendig ist. Der Unterschied zwischen dem WS₂-Gehalt in den Ausgangssolen und in den resultierenden Schichten dürfte auf eine Sedimentation sehr großer Agglomerate des Wolframdisulfids aus den Solen zurückzuführen sein. In der Literatur wird ein ähnliches Verfahren zur WS₂-Teilchendispergierung bestehend aus Ultraschallbehandlung und Verwendung von CTAB auch für die elektrochemischen Präparation von Ni-P-Schichten mit eingebetteten WS₂-Partikeln beschrieben [96]. Zur Verbesserung der Deagglomeration von WS₂-Partikeln in Öl werden dagegen stundenlanges Mischen vorgeschlagen [92]. In Polymeren konnten einige Gewichtsprozent fullerenartige WS₂-Partikel ebenfalls schon ohne Verwendung eines Dispergators als Einzelpartikel und als kleine Agglomerate eingebettet werden [30,98]. Bei anderen kleinen Festschmierstoffpartikeln, z. B. aus MoS₂, stellt die Deagglomeration und Dispergierung auch häufig ein Problem dar [6].

Sowohl im Fall der Al₂O₃- als auch der Ormosilmatrix zeigen die mit dem Elektronenmikroskop gemachten Aufnahmen eine recht gute Dispersion der WS₂-Partikel und WS₂-Agglomerate in lateraler wie vertikaler Richtung. Dies deutet darauf hin, dass während der Tauchbeschichtung und anschließenden Trocknung kein „Einsinken“ der Partikel in der Matrix auftritt, sondern dass das sich ausbildende Gel und die daraus entstehende Matrixstruktur die WS₂-Partikel ausreichend stabilisieren. Das überwiegende Vorliegen der WS₂-Partikel in Form kleiner Agglomerate in den Schichten erklärt auch die dunkle Färbung der Kompositschichten im Vergleich zu den milchig bis transparenten undotierten Schichten. Der Grund für die höhere Größe der WS₂-Agglomerate in der Al₂O₃-Matrix verglichen mit der Ormosilmatrix ist hierbei nicht bekannt, vermutlich spielt die genaue Chemie des Sol-Gel-Prozesses eine Rolle. Die gute Einbettung der WS₂-Partikel in beide Matrixtypen dürfte auf die deutlich geringere Teilchengröße sowohl der Aluminiumhydroxid- als auch der kolloidalen SiO₂-Partikel zurückzuführen sein, die so die WS₂-Partikel gut umschließen können.

Die Röntgenbeugungsmessungen der Kompositschichten belegen, dass die Wolframdisulfidpar-

tikel in den wässrigen Solen nicht zersetzt werden, obwohl diese mit einem pH-Wert von 5 leicht sauer sind. Die Beobachtung, dass erst ab einer Temperung in Luft bei 350 °C und im Vakuum bei über 900 °C eine Zersetzung des Wolframdisulfids auftritt, bestätigt die Angaben für die thermische Stabilität von Wolframdisulfid in der Literatur [63] sowie des Herstellers der WS₂-Partikel. Die mit dem Elektronenmikroskop gemachten Aufnahmen der Sol-Gel-Schichten zeigen zudem, dass die Partikel trotz der Ultraschallbehandlung und des Temperns der Proben ihre ursprüngliche Vielflächlerform behalten. Die in der TEM-Analyse beobachtete Diffusion von Schwefel aus einigen WS₂-Partikeln in die umgebende Al₂O₃- oder Ormosilmatrix hinein deutet darauf hin, dass vielleicht eine gewisse Reaktion der äußeren WS₂-Lage mit der umgebenden Matrix stattfindet. Allerdings muss dieser Effekt recht gering sein, da er sich sonst in den Diffraktogrammen niederschlagen müsste.

Die in den XRD-Messungen detektierte Abfolge der Ausbildung von γ -, δ - und α -Aluminiumoxid, die durch die Erhöhung der Temperatur der Wärmebehandlung von 600 °C über 900 °C auf 1100 °C entsteht, entspricht dem allgemein für die Bildung von Al₂O₃-Schichten aus Böhmitsolen beobachteten Verhalten [109]. Die in der TEM-Analyse einer Al₂O₃/WS₂-Kompositschicht festgestellten SiO₂-Kristallite in der Matrix können vom Mahlen des Böhmitpulvers mit SiO₂-Partikeln als Mahlkörper vor der Solpräparation herkommen. Die Präsenz der WS₂-Partikel scheint die Ausbildung der Al₂O₃- und auch der Ormosilmatrix nicht signifikant zu verändern. Dies wird dadurch bestätigt, dass durch die Partikel weder verstärkt Risse in den Schichten auftreten noch auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen Blasen oder Poren rund um die Partikel beobachtet werden können. Auch die bei der Inkorporation von kleinen Partikeln in PVD-Schichten häufig beobachteten Abschattungseffekte können bei den untersuchten Sol-Gel-Schichten nicht festgestellt werden. Auf der REM-Aufnahme der bei 1100 °C getemperten Al₂O₃/WS₂-Schicht ist jedoch deutlich zu erkennen, dass sich die Struktur der Schicht durch die völlige Zersetzung der Wolframdisulfidpartikel merklich ändert (siehe Abb. 4.7(d)).

Bei den Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid kommt es, wie die TEM-Analysen zeigen, zur Ausbildung einer Substruktur. Dabei behalten die dem Sol zugefügten kolloidalen SiO₂-Partikel ihre ursprüngliche Form. Sie sind in der entstehenden Schicht in eine Matrix mit geringerer Dichte eingebunden, die vermutlich durch das Glymo gebildet wird. Eine ebenfalls an der Bundesanstalt für Materialforschung- und -prüfung durchgeführte thermogravimetrische Analyse der Ormosilschichten zeigt, dass bei einer Temperung bei zunehmenden Temperaturen eine Abnahme der Schichtmasse auftritt, die durch einen anfänglichen Wasserverlust infolge von Kondensationsreaktionen und eine anschließende Zersetzung und Oxidation der organischen Bestandteile erklärt werden kann [62].

Über einen möglichen Einfluss des Dispergators CTAB auf die Ausbildung der Matrix oder auf die weiteren Eigenschaften der fullerenartigen WS₂-Partikel, wie z. B. die Schmierwirkung, ist jedoch nichts bekannt. Für in Öl stabilisierte 2H-MoS₂-Plättchen zeigt sich beispielsweise durchaus ein Einfluss von Dispergatoren auf die Wirkung als Festschmierstoff [6]. Auch über einen Effekt von Lösungsmitteln auf das tribologische Verhalten von Aluminiumoxidschichten wurde in der Literatur schon berichtet [121].

Die in den XRD- und EDX-Messungen detektierte leichte Oxidation der zumeist verwendeten Edelstahlschichten aufgrund der Wärmebehandlung der Proben wurde schon in anderen Untersuchungen festgestellt [113]. Auch die nachgewiesene Diffusion von Stahlbestandteilen in die sich ausbildenden Sol-Gel-Schichten hinein während des Temperns ist nicht ungewöhnlich und wurde zuvor bereits beobachtet [120]. Allerdings fällt bei den hier untersuchten Kompositschichten die Anreicherung von Elementen des Edelstahls wie Eisen und insbesondere Chrom in der Nähe der WS₂-Partikel auf. Dies deutet darauf hin, dass die Grenzfläche zwischen Matrix und WS₂-Partikeln die Diffusion der Stahlbestandteile in den Schichten verändert.

5.2 Mechanische Eigenschaften der Kompositschichten

Die Untersuchung der Haftung der Aluminiumoxidschichten auf den Edelstahlsubstraten zeigt, dass die Einbettung von WS_2 -Partikeln die Haftung der Schichten nicht signifikant ändert. Da die Partikel recht gleichmäßig in der Matrix verteilt sind und insbesondere keine Anreicherung am Substrat-Schicht-Übergang stattfindet sowie die Ausbildung der Matrix anscheinend kaum modifiziert wird, entspricht dieses Verhalten den Erwartungen. Bei den Ormosilschichten ist ebenfalls kein nennenswerter Einfluss der WS_2 -Partikel zu beobachten. Hier sind die Schwankungen zwischen den verschiedenen untersuchten Schichten jedoch recht groß. Dies deutet darauf hin, dass für die Haftung der Schichten auf dem Substrat andere Parameter, wie etwa die Viskosität und Konzentration des Sols, von entscheidenderer Bedeutung sind.

Die deutliche Erhöhung der Rauheit bei den Schichten mit einer Aluminiumoxidmatrix durch die Zugabe einer größeren Menge an Wolframdisulfidpartikeln kann zum Teil durch die stärkere Agglomeration der WS_2 -Partikeln in diesen Schichten erklärt werden. Bei den Ormosilschichten mit einer besseren Verteilung der anorganischen Fullerene in den Schichten auch bei einem höheren Partikelgehalt ist dementsprechend die Rauheit der Kompositschichten verglichen mit der Rauheit der undotierten Schichten nicht signifikant verändert. Bei beiden Schichtsystemen lässt sich ein Einfluss der Rauheit des Substrates auf die Rauheit der Schicht nachweisen, d. h. die Sol-Gel-Schichten gleichen die Oberflächentopographie des Substrates nicht vollständig aus. Bei beiden Schichtsystemen zeigt sich eine Erhöhung des gemessenen Eindringmoduls und der Eindringhärte mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung. Im Fall der Schichten mit einer Aluminiumoxidmatrix kann dieser Effekt durch die Ausbildung unterschiedlicher Aluminiumoxidphasen erklärt werden, die ja auch mittels der XRD-Messungen nachgewiesen wurden. Dabei sind die Messwerte der undotierten Schichten aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jedoch noch deutlich geringer als die Literaturwerte für gesintertes Korund. Die hohe Streuung der mittleren E_{IT} - und H_{IT} -Werte bei den bei 900 °C getemperten Schichten aus verschiedenen Serien zeigt, dass die mechanischen Eigenschaften der Schichten sehr stark von den Prozessparametern während der Präparation, wie z. B. der genauen Zusammensetzung des Sols und der Art der Temperung, beeinflusst werden. Besonders deutlich wird dies bei den Schichten der Probenserie 2, die vor dem eigentlichen Tempern noch einen Kalzinierungsschritt erfuhren, und dadurch deutlich steifer und härter als die anderen bei 900 °C getemperten Schichten sind. Die Unterschiede in den Messwerten können dabei durch das Vorliegen einer anderen Aluminiumoxidphase sowie verschiedener Korngrößen oder eventuell vorhandener Porositäten in den unterschiedlichen Schichten erklärt werden.

Wie erwartet, führt die Inkorporation weniger Gewichtsprozent WS_2 -Partikel in eine Aluminiumoxidschicht nicht zu einer Veränderung der gemessenen E_{IT} - und H_{IT} -Werte. Die Einbettung von über 25 Gew.-% Wolframdisulfid führt jedoch zu einer sehr starken Minderung. Dieser Effekt tritt sowohl bei den bei 600 °C getemperten Schichten mit einer Matrix aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als auch bei den bei 900 °C getemperten Schichten mit einer $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix auf. Nach einer Wärmebehandlung bei 1100 °C ist der Unterschied zwischen den gemessenen E-Modul- und Härtewerten der reinen Al_2O_3 -Schichten und der Kompositschichten sogar noch größer. In diesem Fall haben sich die anorganischen Fullerene jedoch größtenteils zu Wolfram zersetzt, so dass die verminderten mechanischen Eigenschaften durch die am Ort der ehemaligen WS_2 -Partikel entstandenen Strukturen, die in den REM-Aufnahmen in Abb. 4.7(d) gut zu erkennen sind, erklärt werden müssen.

Der Vergleich mit den theoretisch berechneten effektiven Materialeigenschaften bestätigt die Abnahme des E-Moduls, wobei das verhältnismäßig einfache Modell von Reuss dem Messwert am nächsten kommt. Der Unterschied des gemessenen Wertes E_{IT} zu den Ergebnissen der Modelle von Ju & Chen und Ishai & Cohen ist mit etwa der 1,5-fachen Standardabweichung

ebenfalls noch recht klein. Die rechnerisch ermittelte Härte ist jedoch deutlich zu hoch. Dieser Unterschied zum Messwert kann unter anderem damit erklärt werden, dass die Berechnungen nur von den Eigenschaften der zwei Phasen ausgehen und jegliche Grenzflächeneffekte und Wechselwirkungen zwischen den Phasen sowie eine Agglomeration der Partikel außer acht lassen. Eventuell tritt während des Nanoindentationsversuchs auch eine dauerhafte Deformation oder ein teilweises Zerschneiden der Partikel auf. Wenn fullerenartige WS_2 -Partikel nämlich nicht gleichmäßig komprimiert werden, sondern einem uniaxialen Druck in einem Hertzschen Kontakt ausgesetzt sind, kann es schon bei einem Druck von etwa 1 GPa zu einer dauerhaften Deformation der Teilchen kommen, wie Joly-Pottuz et al. nachwiesen [72]. Zu berücksichtigen ist ferner, dass bei der Berechnung der effektiven Materialeigenschaften eine Reihe von Parametern wie die Dichten und die Eigenschaften der WS_2 -Partikel nicht experimentell ermittelt, sondern nur abgeschätzt wurden.

Die Annahme, dass bei der Berechnung der effektiven Eigenschaften für die mechanischen Eigenschaften der fullerenartigen WS_2 -Partikel die Literaturwerte für ebene WS_2 -Schichten verwendet werden dürfen, wird durch die eigenen Untersuchungen von WS_2 -Partikeln mit dem Nanoindenter gestützt. Die Bestimmung einer oberen und unteren Grenze für den E-Modul der Partikel ist zwar noch recht ungenau, zeigt aber deutlich, dass die WS_2 -Partikel nicht so einen hohen E-Modul aufweisen wie in der Literatur für WS_2 -Nanoröhrchen angegeben wird [68,69]. Im Fall der Schichten mit einer Matrix aus organisch modifiziertem Siliziumoxid lässt sich der Anstieg des gemessenen E-Moduls und der Härte mit der zunehmenden Polymerisierung der Matrix und der Umsetzung der organischen Bestandteile erklären. Bei den bei niedrigeren Temperaturen präparierten Ormosilschichten stimmen die gemessenen Werte recht gut mit den von Etienne et al. für hybride organisch-anorganische Schichten gemessenen Werten überein [168], während sie etwas geringer sind als die von Robertson et al. für Ormosilschichten mit einem SiO_2 -Gehalt von etwa 80 % bestimmten Werten [169].

Zwischen den Ormosilschichten, bei denen Ethylendiamin zum Sol hinzugegeben wurde, und denen, die ohne Zugabe von Ethylendiamin präpariert wurden, zeigt sich bezüglich des mechanischen Verhaltens kein signifikanter Unterschied, d. h. das Ethylendiamin sorgt nicht wie ursprünglich erwartet für eine Erhöhung des E-Moduls oder der Härte der Matrix. Wurde dagegen die Ormosilmatrix mit einem reinen Glymosol ohne Zugabe von kolloidalen SiO_2 -Partikeln präpariert, so ergeben sich insbesondere bei einer Temperatur bis zu 300 °C deutlich weichere Schichten. Die Einbettung von vorgefertigten SiO_2 -Partikel in die Ormosilmatrix, was eine recht weitverbreitete Methode zur Erhöhung der Festigkeit einer ansonsten eher weichen Schicht ist [11], stellt also auch in diesem Fall eine gute Möglichkeit dar, den E-Modul und die Härte zu vergrößern.

Die Beobachtung, dass die bei bis zu 400 °C getemperten Ormosilschichten mit inkorporierten WS_2 -Partikeln sich bezüglich ihres mechanischen Verhaltens nicht von den undotierten Schichten unterscheiden, lässt sich dadurch erklären, dass die mechanischen Eigenschaften des fullerenartigen Wolframdisulfids in derselben Größenordnung wie die der Ormosilmatrix liegen. Somit ergibt sich auch kein Widerspruch zur Arbeit von Hou et al. [99], die bei sehr weichen organischen Schichten sogar eine Erhöhung des E-Moduls und der Härte nach Zugabe von mehr als 10 Gew.-% WS_2 -Partikeln fanden. Dieses Messergebnis bestätigt außerdem die aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezogene Schlussfolgerung, dass die Einbettung von WS_2 -Partikeln die Ausbildung der Ormosilmatrix nicht grundsätzlich verändert.

Die berechneten effektiven Materialeigenschaften für die bei höheren Temperaturen präparierten Ormosilschichten zeigen mit steigendem WS_2 -Gehalt zwar qualitativ das richtige Verhalten, liegen jedoch sowohl beim E-Modul als auch bei der Härte deutlich über den gemessenen Werten. Um zu ermitteln, ob die Ursachen hierfür in einer ungünstigen Abschätzung der Parameter, insbesondere für die WS_2 -Partikel, oder einer zu starken Vereinfachung der Modelle

liegen, oder ob sich die eingebetteten WS₂-Partikel bei einer Temperung bei 900 °C tatsächlich störend auf die dann stattfindenden Umwandlungsprozesse in der Matrix auswirken, sind jedoch weitere Untersuchungen nötig, die insbesondere Aufschluss über die Grenzfläche zwischen Matrix und Partikeln geben.

5.3 Einfluss der WS₂-Partikel auf das tribologische Verhalten

Die Reibkoeffizienten für die undotierten Schichten aus δ -Aluminiumoxid und organisch modifiziertem Siliziumoxid sind mit einem gemessenen Wert von etwa 0,8 bzw. 0,6 wie erwartet relativ hoch, entsprechen aber den in vorherigen Untersuchungen gemessenen Werten für Schichten aus Aluminiumoxid [113] bzw. sind sogar etwas niedriger als die von Etienne et al. für ähnliche organisch modifizierte Siliziumoxidschichten gemessenen Reibkoeffizienten [133]. Wenn nur wenige Gewichtsprozent Wolframdisulfid in den Schichten enthalten sind, kommt es bei beiden Schichtsystemen nur bei einigen der durchgeführten Messungen für eine relativ kurze Zeit zu einer Verringerung des Reibkoeffizienten, was anzeigt, dass die inkorporierte Menge an WS₂-Partikeln noch nicht ausreicht. Hou et al. fanden hingegen bei 30 μm dicken Kompositschichten bestehend aus einer Polymermatrix (PEEK) und eingebetteten WS₂-Partikeln schon bei der Inkorporation von etwa 3 Gew.-% WS₂-Partikeln eine deutliche Reduktion des Reibkoeffizienten [99].

Ein eindeutiger Einfluss des inkorporierten Wolframdisulfids auf das tribologische Verhalten der Sol-Gel-Schichten zeigt sich ab etwa 20 Gew.-% eingebetteten WS₂-Partikeln. Dabei ist die Abnahme des Reibkoeffizienten um gut 60 % im Fall der Aluminiumoxidschichten und etwa 75 % im Fall der Ormosilschichten bei einer Messung in Luft mit einer relativen Feuchte von 50 % außerordentlich hoch. Generell ist die Reproduzierbarkeit der gemessenen Reibkoeffizienten zudem verhältnismäßig gut. Der niedrige Reibkoeffizient von reinen WS₂-Schichten von etwa 0,1 [66] wird bei den untersuchten Kompositschichten in Luft jedoch nicht ganz erreicht. Häufig weisen Festschmierstoffe mit einer Schichtengitterstruktur ein lastabhängiges Verhalten auf. Für den Lastbereich, der in dieser Arbeit untersucht wurde, zeigt sich jedoch kein klarer Einfluss der Normalkraft auf den Reibkoeffizienten der Kompositschichten. Eine Ausnahme stellt eine Kompositschicht mit Ormosilmatrix dar (Nr. 164), die bei der Messung mit 10 N Last einen deutlich geringeren Reibkoeffizienten als bei der Messung bei 1 N Last aufweist. Dieser Unterschied kann jedoch auch durch eine ungleichmäßige Verteilung der inkorporierten WS₂-Partikel verursacht worden sein. Der Austausch des Gegenkörpers in einem Versuch gegen einen Stahlzylinder führt zu keiner großen Veränderung in den Messergebnissen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass sich hierdurch die grundsätzliche Anordnung des Versuches nur wenig verändert. Hier könnten Gegenkörper aus einem anderen Material, wie z. B. dem der Schicht selbst, oder auch eine andere Art des Kontaktes, beispielsweise durch eine andere Geometrie des beschichteten Körpers, eventuell eine andere Wirkung zeigen.

Die stärkere und länger anhaltende Schmierwirkung durch die in den Sol-Gel-Schichten inkorporierten WS₂-Partikel in trockener Luft und insbesondere in Stickstoff ist vermutlich auf eine langsamere Oxidation des Wolframdisulfids zurückzuführen. Dieser Effekt ist typisch für Wolfram- und Molybdändisulfid. Der für die untersuchten Ormosilschichten mit eingebetteten WS₂-Partikeln in Stickstoff gemessene Reibkoeffizient μ von 0,04 ist hierbei genauso hoch wie der für gesputterte WS₂-Schichten [82].

Die tribologischen Ergebnisse zeigen weiterhin, dass das zur Zeit diskutierte Modell für die Schmierung durch anorganische Fullerene (siehe Abbildung 2.5) grundsätzlich auch für die hier untersuchten Sol-Gel-Schichten mit eingebetteten WS₂-Partikeln angenommen werden kann. Dabei erfolgt die Freisetzung der Partikel aus der jeweiligen Matrix durch den Abrieb des oberen Bereiches der Schicht. Die in vertikaler Richtung homogene Verteilung der WS₂-

Partikel, die bei beiden Schichtsystemen in den TEM-Aufnahmen beobachtet wurde, ermöglicht das sofortige Einsetzen der Schmierwirkung durch das Wolframdisulfid, ohne das eine längere Einlaufphase auftritt. Es entsteht ein Tribofilm, der jedoch im Gegensatz zum Modell und den in einer Reihe von Untersuchungen mit in Öl oder einer anderen Flüssigkeit dispergierten WS_2 -Partikeln (siehe beispielsweise [64, 86, 87]) nicht nur aus einem einige Atomlagen dicken WS_2 -Film auf den reibenden Oberflächen besteht, sondern zu einem großen Teil auch Bestandteile der Matrix enthält. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich auf der Oberseite des in dieser Arbeit verwendeten stählernen Gegenkörpers eventuell ein reiner WS_2 -Film ausbildet.

Die Präsenz von abgescherten WS_2 -Lagen bzw. kleinen Schichtstapel aus mehreren WS_2 -Lagen innerhalb des analysierten Tribofilms zeigt, dass es - wie im Modell vorhergesagt - im Tribotest durch die ausgeübten Scherkräfte zu einem Aufbrechen der WS_2 -Partikel kommt. Vermutlich wird dieses Zerbrechen der Partikel durch die in der Ormosilmatrix vorhandenen harten SiO_2 -Partikel begünstigt, die in ihrer Form lange intakt bleiben und ebenfalls im Tribofilm enthalten sind. Die so erzeugten WS_2 -Lagen können so untereinander relativ reibungsarm innerhalb des Tribofilms gleiten. Im Fall der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ -Schichten ist ein ähnlicher Vorgang zu erwarten. Die Oxidation der WS_2 -Partikel ist schließlich der wahrscheinlichste Grund für das Ansteigen der Reibung nach einer gewissen Zahl an Zyklen. Dabei spielen die eher geringe Schichtdicke und der damit verbundene recht rasche Abrieb der Schichten, der insbesondere auch bei den undotierten Schichten zu beobachten ist, jedoch vermutlich ebenfalls eine Rolle. Denkbar ist auch, dass in einigen Fällen aufgrund einer schlechten Haftung auf dem Substrat Teile der Schicht unter der tribologischen Belastung ausbrechen. Ein Hinweis auf ein solches Versagen der Schichthaftung können die in den TEM-Aufnahmen des Querschnitts einer WS_2 -haltigen Ormosilschicht (Nr. 159) nach tribologischer Beanspruchung zu beobachtenden Risse im noch vorhandenen Rest der Schicht sein.

Da insbesondere die Ormosilschichten verhältnismäßig weiche Schichten sind, wurden die tribologischen Untersuchungen bei einer Flächenpressung in der Größenordnung einiger MPa durchgeführt. Innerhalb des EU-Projektes FOREMOST, in dessen Rahmen auch diese Arbeit entstand, wurden eine Reihe weiterer Kompositschichten mit eingebetteten fullerenartigen WS_2 -Partikeln für solche Pressungen entwickelt [64]. Dazu gehören unter anderem Schichten mit einer Matrix aus PEEK (Polyetheretherketon), Epoxidharz oder APEO (Alkylphenoethoxylat), die ähnliche mechanische Eigenschaften wie die Ormosilschichten aufweisen. Für höhere Flächenpressungen eignen sich hingegen eher elektrochemisch hergestellte Schichten, z. B. Ni-P-Schichten mit einem hohem WS_2 -Anteil.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Sol-Gel-Schichten aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder organisch modifiziertem Siliziumoxid (Ormosil) mit eingebetteten fullerenartigen WS_2 -Partikeln untersucht. Die Al_2O_3 -Schichten wurden mittels eines Böhmitsols präpariert und bei 600 °C bis 1100 °C in Vakuum getempert, während für die Ormosilschichten ein Präkursor basierend auf Glymo und kolloidalen SiO_2 -Partikeln verwendet wurde und die Temperung bei 140 °C bis 400 °C in Luft und nur in einigen Fällen bei 900 °C bzw. 1000 °C in Vakuum erfolgte. Mittels einer Ultraschallbehandlung und des Dispergators CTAB konnten die WS_2 -Partikel gut in den Solen dispergiert werden. Die bis zu einige Mikrometer dicken Schichten wurden mittels Tauchbeschichtung auf Edelstahlsubstraten, aber auch auf Glas, Silizium, Korund und Epoxidplättchen abgeschieden. Als Referenz wurden auch reine Al_2O_3 - und Ormosilschichten charakterisiert.

Der WS_2 -Gehalt in den Sol-Gel-Schichten reichte von 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%. Die hexagonale Kristallstruktur des in den Schichten vorhandenen Wolframdisulfids konnte mittels GI-XRD nachgewiesen werden, solange die Temperatur bei der Wärmebehandlung der Schichten 350 °C in Luft und 900 °C in Vakuum nicht überschritt. Während die organisch modifizierte Siliziumoxidmatrix amorph ist, beeinflusste die Temperatur der Wärmebehandlung die Ausbildung der kristallinen Al_2O_3 -Phase, die sich von der γ - (bei 600 °C) über die δ - (bei 900 °C) zur α -Phase (bei 1100 °C) wandelt.

Die Verteilung der Wolframdisulfid-Partikel innerhalb der zwei verschiedenen Matrizen wurde mit Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie und ergänzender EDX-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich bei den Ormosilschichten sowohl in vertikaler wie lateraler Verteilung eine homogene Verteilung von kleinen WS_2 -Agglomeraten und Einzelpartikeln. Die WS_2 -Partikel schließen dicht an die Matrix an, welche eine durch die kolloidalen SiO_2 -Partikel gebildete Unterstruktur aufweist. Bei den Al_2O_3 -Schichten bilden die eingebetteten WS_2 -Partikel ebenfalls zumeist kleine Agglomerate, deren Verteilung bei geringem WS_2 -Anteil homogener ist als bei einem hohen WS_2 -Gehalt. Zum Teil trat eine Diffusion von Schwefel aus den Partikeln in die Matrix herein auf.

Die Haftung auf dem Edelstahlsubstrat wird durch die eingebetteten WS_2 -Partikel bei beiden Schichtsystemen kaum verändert, wohingegen sich die Rauheit der Oberfläche der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ -Kompositschichten im Vergleich zu undotierten Al_2O_3 -Schichten etwas erhöht. Nanoindentationsmessungen zeigten bei beiden Schichtsystemen unabhängig vom WS_2 -Gehalt eine deutliche Zunahme von Härte und E-Modul nach einer Temperung der Schichten bei höheren Temperaturen. Dies lässt sich auf eine verstärkte Polymerisierung der Ormosilmatrix bzw. die unterschiedlichen Al_2O_3 -Phasen zurückführen. Bei den Aluminiumoxidschichten mit einem hohen WS_2 -Gehalt von über 20 Gew.-% sowie bei den bei 900 °C getemperten Ormosilschichten führen die eingebetteten anorganischen Fullerene zu einer deutlichen Verringerung der Messwerte.

Bei geringeren WS₂-Anteilen oder einer Temperung der Ormosilschichten bei einer niedrigeren Temperatur werden die mechanischen Eigenschaften durch die WS₂-Partikel nicht verändert. Die Berechnung eines effektiven E-Moduls mittels mehrerer analytischer Modelle und einer effektiven Härte über eine Mischungsregel bestätigen qualitativ die in den Messungen festgestellte Abnahme von E-Modul und Härte bei höherem WS₂-Gehalt. Der gemessene Effekt ist jedoch noch etwas größer als der theoretisch berechnete. Dabei wurde für die Berechnung angenommen, dass fullerenartiges Wolframdisulfid ähnliche Eigenschaften aufweist wie ebene Wolframdisulfidschichten, was durch Nanoindentationsmessungen an im Oberflächenbereich einer Al₂O₃-Schicht eingebetteten WS₂-Partikeln und an verriebenem Pulver aus fullerenartigem WS₂ bestätigt wird.

Der Reibkoeffizient μ der Sol-Gel-Schichten wurde über eine Kugel-Scheibe-Geometrie mit einer Stahlkugel als Gegenkörper und verschiedenen aufgebrachten Lasten gemessen. Dabei zeigte sich ab einem WS₂-Anteil von 15 Gew.-% eine deutliche Verringerung der Reibung, die etwa 1000 Zyklen anhielt. Im Fall der Al₂O₃-basierten Kompositschichten nimmt μ von 0,8 auf 0,3 ab, während bei den Schichten mit einer Ormosilmatrix μ nur noch 0,15 statt 0,6 beträgt. Bei einer Verringerung der relativen Luftfeuchte sowie in trockenem Stickstoff reduziert sich die Reibung noch stärker, was mit einer langsameren Oxidation des Wolframdisulfids erklärt werden kann. Die Untersuchung des entstandenen Tribofilms mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigte, dass die anorganischen Fullerene im tribologischen Kontakt aufbrechen und einzelne WS₂-Lagen sowie kleine parallele WS₂-Schichtstapel in der Reibspur erzeugt werden, die ein reibungsarmes Gleiten ermöglichen.

Die vorliegende Charakterisierung von Sol-Gel-Schichten mit eingebetteten fullerenartigen WS₂-Partikeln bietet Anknüpfungspunkte für vielfältige weitere Untersuchungen und eröffnet Perspektiven für eine mögliche spätere Anwendung.

Bei beiden Schichtsystemen ist dabei eine weitergehende tribologische Charakterisierung wünschenswert. Hierbei sollten die Art des tribologischen Kontaktes, d. h. die Geometrie und das Material des Gegenkörpers, sowie die aufgebrachte Last so variiert werden, dass ein idealer Parameterbereich für eine spätere Anwendung ermittelt werden kann. Auch eine Untersuchung des Verschleißverhaltens und eine Analyse des sich auf dem Gegenkörper bildenden Tribofilms sollte dabei stattfinden. Noch ungeklärt ist zudem, welche Rolle die spezielle Struktur der anorganischen Fullerene bei der Reibungsminderung im Fall der Kompositschichten spielt.

Für eine mögliche praktische Anwendung von Sol-Gel-Schichten mit inkorporierten WS₂-Partikeln ist es wichtig, dass die mechanischen Eigenschaften sowie die Dauer und Reproduzierbarkeit der Schmierung durch das eingebettete Wolframdisulfid vergleichbar zu ähnlichen Schichtsystemen sind. Darum wurden in dieser Arbeit ebenfalls zwei kommerziell erhältliche Gleitlacke, die Schmierstoffpartikel aus MoS₂ oder PTFE enthalten, untersucht und mit den Ormosilschichten verglichen. Zudem sollte der verwendete Sol-Gel-Prozess auch für die Beschichtung größerer Bauteile geeignet sein. In einem Zusatzversuch wurden daher Platten aus mit Kohlenstofffasern verstärktem Epoxidharz mit einer Größe von 21 cm × 30 cm × 2 mm mit einer Ormosilschicht mit eingebetteten WS₂-Partikeln beschichtet, wobei die abgeschiedene Schicht eine gute Homogenität und ähnliche Eigenschaften aufweist, wie die zuvor präparierten kleineren Proben.

Bei den Schichten mit einer Matrix aus Aluminiumoxid ist es wichtig, zukünftig durch eine gute Kontrolle der Parameter bei der Schichtpräparation, wie z. B. der Viskosität des Sols, die Reproduzierbarkeit der mechanischen Eigenschaften der resultierenden Schichten zu verbessern. Da eine Erhöhung der Temperatur der Wärmebehandlung zu einer Zersetzung des Wolframdisulfids führt, könnte eine Verlängerung der Dauer der Temperung bei 900 °C eine Möglichkeit darstellen, den E-Modul und die Härte der Kompositschichten zu vergrößern, was

den Verschleiß der Schichten reduzieren müsste. Eventuell kann durch die Wahl eines anderen Dispergators eine homogenere Verteilung der WS_2 -Partikel in den Al_2O_3 -Schichten erzielt werden, was auch zu einer Senkung der Rauheit der Schichten führen müsste.

Im Fall der Ormosilschichten ist prinzipiell statt der Wahl von Glymo und kolloidalen SiO_2 -Partikeln auch die Verwendung von anderen Silanen für die Bildung der Matrix möglich. Es wäre zu prüfen, ob sich durch eine solche Modifikation der Matrix die mechanischen Eigenschaften der Kompositschichten noch verbessern ließen. Da Ormosilschichten nicht nur als Kratzschuttschichten, sondern auch für andere Anwendungen, wie z. B. den Schutz des Substrates vor Korrosion, verwendet werden, wäre es zudem sehr interessant zu untersuchen, ob die Einbettung von kleinen Partikeln, wie den anorganischen Fullerenen, das Verhalten der Schichten in dieser Hinsicht verändert. Die Haftung beider Schichttypen auf dem Substrat kann eventuell noch durch die Verwendung einer Zwischenschicht verbessert werden.

Kompositschichten mit eingebetteten anorganischen Fullerenen könnten somit zukünftig einmal als selbstschmierende Schichten eine Lösung für Anwendungen bieten, bei denen zusätzlich zu einem Schutz des Substrates vor Verschleiß auch eine Minderung der Reibung mittels einer Trockenschmierung erforderlich ist.

Literaturverzeichnis

- [1] TENNE, R.; MARGULIS, L.; GENUT, M.; HODES, G.: Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. In: *Nature* 360 (1992), S. 444–446
- [2] TENNE, R.: Fullerene-like structures and nanotubes from inorganic compounds. In: *Endeavour* 20 (1996), S. 97–104
- [3] RAPOPORT, L.; FELDMAN, Y.; HOMYONFER, M.; COHEN, H.; SLOAN, J.; HUTCHISON, J.L.; TENNE, R.: Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure-function relationship. In: *Wear* 225-229 (1999), S. 975–982
- [4] RAPOPORT, L.; LESHCHINSKY, V.; LVOVSKY, M.; NEPOMNYASHCHY, O.; VOLOVIK, Yu; TENNE, R.: Friction and wear of powdered composites impregnated with WS₂ inorganic fullerene-like nanoparticles. In: *Wear* 252 (2002), S. 518–527
- [5] RAPOPORT, L.; FLEISCHER, N.; TENNE, R.: Fullerene-like WS₂ Nanoparticles: Superior Lubricants for Harsh Conditions. In: *Advanced Materials* 15 (2003), S. 651–655
- [6] BAKUNIN, V.N.; SUSLOV, A.Y.; KUZMINA, G.N.; PARENAGO, O.P.: Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components - a review. In: *Journal of Nanoparticle Research* 6 (2004), S. 273–284
- [7] GREENBERG, R.; HALPERIN, G.; ETSION, I.; TENNE, R.: The effect of WS₂ nanoparticles on friction reduction in various lubrication regimes. In: *Tribology Letters* 17 (2004), S. 179–186
- [8] RAPOPORT, L.; LESHCHINSKY, V.; LVOVSKY, M.; LAPSKER, I.; VOLOVIK, Yu; TENNE, R.: Load bearing capacity of bronze, iron and iron-nickel powder composites containing fullerene-like WS₂ nanoparticles. In: *Tribology International* 35 (2002), S. 47–53
- [9] CHEN, W.X.; TU, J.P.; XU, Z.D.; TENNE, R.; ROSENTSVEIG, R.; CHEN, W.L.; GAN, H.Y.: Wear and Friction of Ni-P Electroless Composite Coating Including Inorganic Fullerene-WS₂ Nanoparticles. In: *Advanced Engineering Materials* 4 (2002), S. 686–690
- [10] REDLICH, M.; KATZ, A.; RAPOPORT, L.; WAGNER, H.D.; FELDMAN, Y.; TENNE, R.: Improved orthodontic stainless steel wires coated with inorganic fullerene-like nanoparticles of WS₂ impregnated in electroless nickel-phosphorous film. In: *Dental Materials* 24 (2008), S. 1640–1646
- [11] MALZBENDER, J.; TOONDER, J.M.J. den; BALKENENDE, A.R.; WITH, G. de: Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass. In: *Materials Science and Engineering R* 36 (2002), S. 47–103

- [12] RAPOPORT, L.; LESHCHINSKY, V.; LAPSKER, I.; VOLOVIK, Y.; NEPOMNYASHCHY, O.; LAPSKER, M.; POPOVITZ-BIRO, R.; FELDMAN, Y.; TENNE, R.: Tribological properties of WS₂ nanoparticles under mixed lubrication. In: *Wear* 255 (2003), S. 785–793
- [13] HU, J.J.; ZABINSKI, J.S.: Nanotribology and lubrication mechanisms of inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles investigated using lateral force microscopy (LFM). In: *Tribology Letters* 18 (2005), S. 173–180
- [14] JOLY-POTTUZ, L.: *Nanoparticules lubrifiantes à structure fermée*, L'Ecole Centrale de Lyon, Diss., 2005
- [15] BRINKER, C. J.; SCHERER, G.W.: *SOL-GEL SCIENCE. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego : Academic Press, 1990
- [16] BUNSHAH, R.F. (Hrsg.): *Handbook of Hard Coatings. Deposition Technologies, Properties and Applications*. Park Ridge (New Jersey), Norwich (New York) : Noyes Publications. William Andrew Publishing, LLC, 2001
- [17] BURRIS, D.L.; BOESL, B.; BOURNE, G.R.; SAWYER, W.G.: Polymeric Nanocomposites for Tribological Applications. In: *Macromolecular Materials and Engineering* 292 (2007), S. 387–402
- [18] GRUNLAN, J.C.; KIM, Y.-S.; ZIAEE, S.; WEI, X.; ABDEL-MAGID, B.; TAO, K.: Thermal and Mechanical Behavior of Carbon-Nanotube-Filled Latex. In: *Macromolecular Materials and Engineering* 291 (2006), S. 1035–1043
- [19] CHEN, Q.; TAN, J.G.H.; SHEN, S.C.; LIU, Y.C.; NG, W.K.; ZENG, X.T.: Effect of boehmite nanorods on the properties of glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) hybrid coatings. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 44 (2007), S. 125–131
- [20] SAVAN, A.; PFLÜGER, E.; GOLLER, R.; GISSLER, W.: Use of nanoscaled multilayer and compound films to realize a soft lubrication phase within a hard, wear-resistant matrix. In: *Surface & Coatings Technology* 126 (2000), S. 159–165
- [21] NICKCHI, T.; GHORBANI, M.: Pulsed electrodeposition and characterization of bronze-graphite composite coatings. In: *Surface & Coatings Technology* 203 (2009), S. 3037–3043
- [22] VOEVODIN, A.A.; ZABINSKI, J.S.: Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications. In: *Composites Science and Technology* 65 (2005), S. 741–748
- [23] FU, S.-Y.; FENG, X.-Q.; LAUKE, B.; MAI, Y.-W.: Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. In: *Composites: Part B* 39 (2008), S. 933–961
- [24] ABADIAS, G.; MICHEL, A.; TROMAS, C.; JAOUEN, C.; DUB, S.N.: Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings. In: *Surface & Coatings Technology* 202 (2007), S. 844–853
- [25] BARSHILIA, H. C.; RAJAM, K.S.; JAIN, A.; GOPINADHAN, K.; CHAUDHARY, S.: A comparative study on the structure and properties of nanolayered TiN/NbN and TiAlN/TiN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 503 (2006), S. 158–166

- [26] CARVALHO, N.J.M.; HOSSON, J.T.M. D.: Deformation mechanisms in TiN/(Ti,Al)N multilayers under depth-sensing indentation. In: *Acta Materialia* 54 (2006), S. 1857–1862
- [27] DENG, X.; CLEVELAND, C.; KARCHER, T.; KOOPMANN, M.; CHAWLA, N.; CHAWLA, K.K.: Nanoindentation Behavior of Nanolayered Metal-Ceramic Composites. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 14 (2005), S. 417–423
- [28] LU, C.; MAI, Y.-W.; SHEN, Y.-G.: Recent advances on understanding the origin of superhardness in nanocomposite coatings: A critical review. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), S. 937–950
- [29] DOUCE, J.; BOILOT, J.-P.; BITEAU, J.; SCODELLARO, L.; JIMENEZ, A.: Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxane coatings. In: *Thin Solid Films* 466 (2004), S. 114–122
- [30] NAFFAKH, M.; MARTÍN, Z.; FANEGAS, N.; MARCO, C.; GÓMEZ, M.A.; JIMÉNEZ, I.: Influence of Inorganic Fullerene-Like WS₂ Nanoparticles on the Thermal Behavior of Isotactic Polypropylene. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 45 (2007), S. 2309–2321
- [31] KRZESIŃSKA, M.; CELZARD, A.; GRZYB, B.; MARÊCHÉ, J.F.: Elastic properties and electrical conductivity of mica/expanded graphite nanocomposites. In: *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006), S. 173–181
- [32] PAL, Rajinder: New models for effective Young's modulus of particulate composites. In: *Composites: Part B* 36 (2005), S. 513–523
- [33] VOIGT, W.: *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig : Teubner, 1910
- [34] REUSS, A.: Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. In: *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 9 (1929), S. 49–58
- [35] ISHAI, O.; COHEN, L.J.: Elastic properties of filled and porous epoxy composites. In: *International Journal of Mechanical Sciences* 9 (1967), S. 539–546
- [36] ISHAI, O.; COHEN, L.J.: Effect of fillers and voids on compressive yield of epoxy composites. In: *Journal of Composite Materials* 2 (1968), S. 302–317
- [37] PAUL, B.: Prediction of Elastic Constants of Multiphase Materials. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 218 (1960), S. 36–41
- [38] JU, J.W.; CHEN, T.M.: Micromechanics and effective moduli of elastic composites containing randomly dispersed ellipsoidal inhomogeneities. In: *Acta Mechanica* 103 (1994), S. 103–121
- [39] JU, J.W.; CHEN, T.M.: Effective elastic moduli of two-phase composites containing randomly dispersed spherical inhomogeneities. In: *Acta Mechanica* 103 (1994), S. 123–144
- [40] SHEN, Y.-L.; GUO, Y.L.: Indentation modelling of heterogeneous materials. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 9 (2001), S. 391–398

- [41] KOZOLA, B.D.; SHEN, Y.-L.: A mechanistic analysis of the correlation between overall strength and indentation hardness in discontinuously reinforced aluminum. In: *Journal of Materials Science* 38 (2003), S. 901–907
- [42] JANCAR, J.; DIANSELMO, A.; DIBENEDETTO, A.T.: The yield strength of particulate reinforced thermoplastic composites. In: *Polymer Engineering & Science* 32 (1992), S. 1394–1399
- [43] BARBER, A.H.; KAPLAN-ASHIRI, I.; COHEN, S.R.; TENNE, R.; WAGNER, H.D.: Stochastic strength of nanotubes: An appraisal of available data. In: *Composites Science and Technology* 65 (2005), S. 2380–2384
- [44] GERBERICH, W.W.; MOOK, W.M.; PERREY, C.R.; CARTER, C.B.; BASKES, M.I.; MUKHERJEE, R.; GIDWANI, A.; HEBERLEIN, J.; MCMURRY, P.H.; GIRSHICK, S.L.: Superhard silicon nanospheres. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 51 (2003), S. 979–992
- [45] GERBERICH, W.W.; MOOK, W.M.; CORDILL, M.J.; CARTER, C.B.; PERREY, C.R.; HEBERLEIN, J.V.; GIRSHICK, S.L.: Reverse plasticity in single crystal silicon nanospheres. In: *International Journal of Plasticity* 21 (2005), S. 2391–2405
- [46] CORDILL, M.J.; CHAMBERS, M.D.; LUND, M.S.; HALLMAN, D.M.; PERREY, C.R.; CARTER, C.B.; BAPAT, A.; KORTSHAGEN, U.; GERBERICH, W.W.: Plasticity responses in ultra-small confined cubes and films. In: *Acta Materialia* 54 (2006), S. 4515–4523
- [47] ZHOU, M.; YANG, D.: Nanoindentation of silica nanoparticles attached to a silicon substrates. In: *Tribology Letters* 22 (2006), S. 189–196
- [48] DENEEN, J.; MOOK, W.M.; MINOR, A.; GERBERICH, W.W.; CARTER, C.B.: In situ deformation of silicon nanospheres. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), S. 4477–4483
- [49] WAMPLER, H.P.; IVANISEVIC, A.: Nanoindentation of gold nanoparticles functionalized with proteins. In: *Micron* 40 (2009), S. 444–448
- [50] TENNE, R.; MARGULIS, L.; HODES, G.: Fullerene-Like Nanocrystals of Tungsten Disulfide. In: *Advanced Materials* 5 (1993), S. 386–388
- [51] TENNE, R.: Advances in the Synthesis of Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Nanoparticles. In: *Angewandte Chemie International Edition* 42 (2003), S. 5124–5132
- [52] MARGOLIN, A.; POPOVITZ-BIRO, R.; ALBU-YARON, A.; RAPOPORT, L.; TENNE, R.: Inorganic fullerene-like nanoparticles of TiS_2 . In: *Chemical Physics Letters* 411 (2005), S. 162–166
- [53] BAR-SADAN, M.; POPOVITZ-BIRO, R.; PRIOR, Yehiam; TENNE, R.: Closed-cage (fullerene-like) structures of NiBr_2 . In: *Materials Research Bulletin* 41 (2006), S. 2137–2146
- [54] ASCENCIO, J.A.; PEREZ-ALVAREZ, M.; MOLINA, L.M.; SANTIAGO, P.; JOSÉ-YACAMAN, M.: Structural models of inorganic fullerene-like structures. In: *Surface Science* 526 (2003), S. 243–247
- [55] TENNE, R.: Fullerene-like materials and nanotubes form inorganic compounds with a layered (2-D) structure. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 208 (2002), S. 83–92

- [56] NEIDHARDT, J.; HULTMAN, L.; BROITMAN, E.; SCHARF, T.W.; SINGER, I.L.: Structural, mechanical and tribological behavior of fullerene-like and amorphous carbon nitride coatings. In: *Diamond and Related Materials* 10 (2004), S. 1882–1888
- [57] NEIDHARDT, J.; WALTER, C.; MOLINA-ALDAREGUIA, J.M.; HERMANN, M.; CLEGG, W.J.; HULTMAN, L.: Transmission electron microscopy studies and simulation of the indentation response of superelastic fullerenelike carbon nitride thin film. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2939716>. – DOI 10.1063/1.2939716
- [58] GUEORGUIEV, G.K.; BROITMAN, E.; FURLAN, A.; STAFSTROM, S.; HULTMAN, L.: Dangling bond energetics in carbon nitride and phosphorus carbide thin films with fullerene-like and amorphous structure. In: *Chemical Physics Letters* 482 (2009), S. 110–113
- [59] FELDMAN, Y.; ZAK, A.; POPOVITZ-BIRO, R.; TENNE, R.: New reactor for production of tungsten disulfide hollow onion-like (inorganic fullerene-like) nanoparticles. In: *Solid State Sciences* 2 (2000), S. 663–672
- [60] SLOAN, J.; HUTCHISON, J. L.; TENNE, R.; FELDMAN, Y.; TSIRLINA, T.; HOMYONFER, M.: Defect and Ordered Tungsten Oxides Encapsulated Inside 2H-WX₂ (X=S and Se) Fullerene-Related Structures. In: *Journal of Solid State Chemistry* 144 (1999), S. 100–117
- [61] YANG, H.; LIU, S.; LI, J.; LI, M.; PENG, G.; ZOU, G.: Synthesis of inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles and their lubricating performance. In: *Nanotechnology* 17 (2006), S. 1512–1519
- [62] HÜBERT, T.; HATTERMANN, H.; GRIEPENTROG, M.: Sol-gel-derived nanocomposite coatings filled with inorganic fullerene-like WS₂. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 51 (2009), S. 295–300
- [63] WÄSCHE, R.; HABIG, K.-H.: *Physikalisch-chemische Grundlagen der Feststoffschmierung - Literaturübersicht. Forschungsbericht 158*. BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 1989
- [64] FOREMOST PROJECT: *Publishable Final Activity Report*. Publikation wird durch die Europäische Kommission erfolgen, 2010
- [65] PANICH, N.; WANGYAO, P.; HANNONGBUA, S.; SRICHAROENCHAI, P.; SUN, Y.: Effect of polytetrafluorethylene doping on tribological property improvement of MoS₂ nano-thin films on Ti-substrate. In: *Reviews on Advanced Materials Science* 16 (2007), S. 88–95
- [66] NOSSA, A.; CAVALEIRO, A.: Mechanical behaviour of W-S-N and W-S-C sputtered coatings deposited with a Ti interlayer. In: *Surface & Coatings Technology* 163-164 (2003), S. 552–560
- [67] WATANABE, S.; NOSHIRO, J.; MIYAKE, S.: Tribological characteristics of WS₂/MoS₂ solid lubricating multilayer films. In: *Surface & Coatings Technology* 183 (2004), S. 347–351
- [68] KAPLAN-ASHIRI, I.; COHEN, S.R.; GARTSMAN, K.; IVANOVSKAYA, V.; HEINE, T.; SEIFERT, G.; WIESEL, I.; WAGNER, H. D.; TENNE, R.: On the mechanical behavior of WS₂ nanotubes under axial tension and compression. In: *Proceedings of the National Academy of the United States of America* 103 (2006), S. 523–528

- [69] WANG, M.S.; KAPLAN-ASHIRI, I.; WEI, X.L.; ROSENTSVEIG, R.; WAGNER, H.D.; TENNE, R.; PENG, L.M.: In Situ TEM Measurements of the Mechanical Properties and Behavior of WS₂ Nanotubes. In: *Nano Research* 1 (2008), S. 22–31
- [70] MIELKE, S.L.; BELYTSCHKO, T.; SCHATZ, G.C.: Nanoscale Fracture Mechanics. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 58 (2007), S. 185–209
- [71] LESHCHINSKY, V.; POPOVITZ-BIRO, R.; GARTSMAN, K.; ROSENTSVEIG, R.; ROSENBERG, Yu.; TENNE, R.; RAPOPORT, L.: Behavior of solid lubricant nanoparticles under compression. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), S. 4119–4129
- [72] JOLY-POTTUZ, L.; MARTIN, J.M.; DASSENOY, F.; BELIN, M.; MONTAGNAC, G.; REYNARD, B.; FLEISCHER, N.: Pressure-induced exfoliation of inorganic fullerene-like WS₂ particles in a Hertzian contact. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2165404>. – DOI 10.1063/1.2165404
- [73] SCHWARZ, U. S.; KOMURAA, S.; SAFRAN, S. A.: Deformation and tribology of multi-walled hollow nanoparticles. In: *Europhysics Letters* 50 (2000), S. 762–768
- [74] SCHWARZ, U.S.; SAFRAN, S.A.; KOMURA, S.: Mechanical, adhesive and thermodynamic properties of hollow nanoparticles. In: *MRS Proceedings. Symposium T: Dynamics in Small Confining Systems V* Bd. 651, 2001, S. T5.3.1–T5.3.6
- [75] ZHU, Y.Q.; SEKINE, T.; LI, Y.H.; FAY, M.W.; ZHAO, Y.M.; POA, C.H.P.; WANG, W.X.; ROE, M.J.; BROWN, P.D.; FLEISCHER, N.; TENNE, R.: Shock-Absorbing and Failure Mechanisms of WS₂ and MoS₂ Nanoparticles with Fullerene-like Structures under Shock Wave Pressure. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), S. 16263–16272
- [76] ZHU, Y.Q.; SEKINE, T.; LI, Y.H.; WANG, W.X.; FAY, M.W.; EDWARDS, H.; BROWN, P.D.; FLEISCHER, N.; TENNE, R.: WS₂ and MoS₂ Inorganic Fullerenes - Super Shock Absorbers at Very High Pressures. In: *Advanced Materials* 17 (2005), S. 1500–1503
- [77] NANOMATERIALS LTD.: <http://www.apnano.com/>. Webseite, Stand 11.12.2009
- [78] REMŠKAR, M.; VIRŠEK, M.; MRZEL, A.: The MoS₂ nanotube hybrids. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3240892>. – DOI 10.1063/1.3240892
- [79] ZHU, M.H.; ZHOU, Z.R.: An investigation of molybdenum disulfide bonded solid lubricant coatings in fretting conditions. In: *Surface & Coatings Technology* 141 (2001), S. 240–245
- [80] PRASAD, S.V.; ZABINSKI, J.S.: Tribology of tungsten disulfide (WS₂): characterization of wear-induced transfer films. In: *Journal of Materials Science Letters* 12 (1993), S. 1413–1415
- [81] WONG, K.C.; LU, X.; COTTER, J.; EADIE, D.T.; WONG, P.C.; MITCHELL, K.A.R.: Surface and friction characterization of MoS₂ and WS₂ third body thin films under simulated wheel/rail rolling-sliding contact. In: *Wear* 264 (2008), S. 526–534
- [82] PRASAD, S.V.; MCDEVITT, N.T.; ZABINSKI, J.S.: Tribology of tungsten disulfide films in humid environments: The role of a tailored metal-matrix composite substrate. In: *Wear* 230 (1999), S. 24–34

- [83] SCHARF, T.W.; PRASAD, S.V.; DUGGER, M.T.; KOTULA, P.G.; GOEKE, R.S.; GRUBBS, R.K.: Growth, structure and tribological behaviour of atomic layer-deposited tungsten disulphide solid lubricant coatings with applications to MEMS. In: *Acta Materialia* 54 (2006), S. 4731–4743
- [84] RAPOPORT, L.; BILIK, Y.; FELDMAN, Y.; HONYONFER, M.; COHEN, S.R.; TENNE, R.: Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants. In: *Nature* 387 (1997), S. 791–793
- [85] SEEGER, S.: *Herstellung und Charakterisierung der Schichtgittersulfide MoS₂ und WS₂ für photovoltaische Anwendungen*, Technische Universität Berlin, Diss., 2006
- [86] GOLAN, Y.; DRUMMOND, C.; ISRAELACHVILI, J.; TENNE, R.: *In situ* imaging of shearing contacts in the surface forces apparatus. In: *Wear* 245 (2000), S. 190–195
- [87] DRUMMOND, C.; ALCANTAR, N.; ISRAELACHVILI, J.; TENNE, R.; GOLAN, Y.: Micro-tribology and Friction-Induced Material Transfer in WS₂ Nanoparticle Additives. In: *Advanced Functional Materials* 11 (2001), S. 348–354
- [88] JOLY-POTTUZ, L.; DASSENOY, F.; BERLIN, M.; VACHER, B.; MARTIN, J.M.; FLEISCHER, N.: Ultralow-friction and wear properties of IF-WS₂ under boundary lubrication. In: *Tribology Letters* 18 (2005), S. 477–485
- [89] RAPOPORT, L.; NEPOMNYASHCHY, O.; LAPSKER, I.; VERDYAN, A.; SOIFER, Y.; POPOVITZ-BIRO, R.; TENNE, R.: Friction and wear of fullerene-like WS₂ under severe contact conditions: friction of ceramic materials. In: *Tribology Letters* 19 (2005), S. 143–149
- [90] CIZAIRE, L.; VACHER, B.; MOGNE, T. L.; MARTIN, J.M.; RAPOPORT, L.; MARGOLIN, A.; TENNE, R.: Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles. In: *Surface & Coatings Technology* 160 (2002), S. 282–287
- [91] JOLY-POTTUZ, L.; MARTIN, J.M.; BELIN, M.; DASSENOY, F.; MONTAGNAC, G.; REYNARD, B.: Study of inorganic fullerenes and carbon nanotubes by in situ Raman tribometry. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2790077>. – DOI 10.1063/1.2790077
- [92] MOSHKOVITH, A.; PERFILIEV, V.; VERDYAN, A.; LAPSKER, I.; POPOVITZ-BIRO, R.; TENNE, R.; RAPOPORT, L.: Sedimentation of IF-WS₂ aggregates and a reproducibility of the tribological data. In: *Tribology International* 40 (2007), S. 117–124
- [93] MOSHKOVITH, A.; PERFILIEV, V.; LAPSKER, I.; FLEISCHER, N.; TENNE, R.; RAPOPORT, L.: Friction of fullerene-like WS₂ nanoparticles: effect of agglomeration. In: *Tribology Letters* 24 (2006), S. 225–228
- [94] PERFILIEV, V.; MOSHKOVITH, A.; VERDYAN, A.; TENNE, R.; RAPOPORT, L.: A new way to feed nanoparticles to friction interfaces. In: *Tribology Letters* 21 (2006), S. 89–93
- [95] RAPOPORT, L.; LESHCHINSKY, V.; LVOVSKY, M.; LAPSKER, I.; VOLOVIK, Y.; FELDMAN, Y.; POPOVITZ-BIRO, R.; TENNE, R.: Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles. In: *Wear* 255 (2003), S. 794–800
- [96] KATZ, A.; REDLICH, M.; RAPOPORT, L.; WAGNER, H.D.; TENNE, R.: Self-lubricating coatings containing fullerene-like WS₂ nanoparticles for orthodontic wires and other possible medical applications. In: *Tribology Letters* 21 (2006), S. 135–139

- [97] FRIEDMAN, H.; EIDELMAN, O.; FELDMAN, Y.; MOSHKOVICH, A.; PERFILIEV, V.; RAPOPORT, L.; COHEN, H.; YOFFE, A.; TENNE, R.: Fabrication of self-lubricating cobalt coatings on metal surfaces. In: *Nanotechnology* 18 (2007). <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/11/115703>. – DOI 10.1088/0957-4484/18/11/115703
- [98] RAPOPORT, L.; NEPOMNYASHCHY, O.; VERDYAN, A.; POPOVITZ-BIRO, R.; VOLOVIK, Y.; ITTAH, B.; TENNE, R.: Polymer Nanocomposites with Fullerene-like Solid Lubricant. In: *Advanced Engineering Materials* 6 (2004), S. 44–48
- [99] HOU, X.; SHAN, C.X.; CHOY, K.-L.: Microstructures and tribological properties of PEEK-based nanocomposite coatings incorporating inorganic fullerene-like nanoparticles. In: *Surface & Coatings Technology* 202 (2008), S. 2287–2291
- [100] WACHTMAN, J.B. (Hrsg.); HABER, R.A. (Hrsg.): *Ceramic Films and Coatings*. Park Ridge (New Jersey) : Noyes Publications, 1993
- [101] CHANGRONG, X.; FENG, W.; ZHAOJING, M.; FANQING, L.; DINGKUN, P.; GUANGYAO, M.: Boehmite sol properties and preparation of two-layer alumina membrane by a sol-gel process. In: *Journal of Membrane Science* 116 (1996), S. 9–16
- [102] KRÜGER, H.: *Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren für optische Schichtsysteme auf Basis von Magnesiumfluorid und Titandioxid*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2008
- [103] BRÜHNE, S.; GOTTLIEB, S.; ASSMUS, W.; ALIG, E.; SCHMIDT, M.U.: Atomic structure analysis of nanocrystalline Boehmite AlO(OH). In: *Crystal Growth & Design* 12 (2008), S. 489–493
- [104] NGUEFACK, M.; POPA, A.F.; ROSSIGNOL, S.; KAPPENSTEIN, C.: Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), S. 4279–4289
- [105] SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S.P.: Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. In: *Materials Research* 3 (2000), S. 104–114
- [106] BOUMAA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; SATTONAY, G.; BRUBACH, J.B.; BERTHET, P.; HUNTZ, A.M.; ROY, P.; TÉTOT, R.: Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. In: *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009), S. 1171–1176
- [107] PRIYA, G. K.; PADMAJA, P.; WARRIER, K.G.K.; DAMODARAN, A.D.; ARULDHAS, G.: Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. In: *Journal of Materials Science Letters* 16 (1997), S. 1584–1567
- [108] URRETAVIZCAYA, G.; CAVALIERI, A.L.; LOPÉZ, J.M. P.; SOBRADOS, I.; SANZ, J.: Thermal Evolution of Alumina Prepared by the Sol-Gel Technique. In: *Journal of Materials Synthesis and Processing* 6 (1998), S. 1–7
- [109] MISRA, C.: *Industrial Alumina Chemicals*. Washington DC : American Chemical Society, 1986
- [110] DRESSLER, M.; NOFZ, M.; GEMEINERT, M.: Rheology, UV-vis transparency and particle size of modified Yoldas sols. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 38 (2006), S. 261–269

- [111] DRESSLER, M.; NOFZ, M.; MALZ, F.; PAULI, J.; JÄGER, C.; REINSCH, S.; SCHOLZ, G.: Aluminum speciation and thermal evolution of aluminas resulting from modified Yoldas sols. In: *Journal of Solid State Chemistry* (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2007.06.018>. – DOI 10.1016/j.jssc.2007.06.018
- [112] PHANI, A.R.; SANTUCCI, S.: Evaluation of structural and mechanical properties of aluminum oxide thin film deposited by a sol-gel process: Comparison of microwave to conventional anneal. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006), S. 4093–4100
- [113] HÜBERT, T.; SVOBODA, S.; OERTEL, B.: Wear resistant alumina coatings produced by a sol-gel process. In: *Surface & Coatings Technology* 201 (2006), S. 487–491
- [114] HÜBERT, T.; SCHWARZ, J.; OERTEL, B.: Sol-gel alumina coatings on stainless steel for wear protection. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 38 (2006), S. 179–184
- [115] WILSON, S.; HAWTHORNE, H.M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T.: Scale effects in abrasive wear of composite sol-gel alumina coated light alloys. In: *Wear* 251 (2001), S. 1042–1050
- [116] HAWTHORNE, H.M.; NEVILLE, A.; TROCZYNSKI, T.; HU, X.; THAMMACHART, M.; XIE, Y.; FU, J.; YANG, Q.: Characterization of chemically bonded composite sol-gel based alumina coatings on steel substrates. In: *Surface & Coatings Technology* 176 (2004), S. 243–252
- [117] RUHI, G.; MODI, O.P.; SINGH, I.B.; JHA, A.K.; YEGNESWARAN, A.H.: Wear and electrochemical characterization of sol-gel alumina coating on chemically pre-treated mild steel substrate. In: *Surface & Coatings Technology* 201 (2006), S. 1866–1872
- [118] RUHI, G.; MODI, O.P.; SINHA, A.S.K.; SINGH, I.B.: Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel. In: *Corrosion Science* 50 (2008), S. 639–649
- [119] JING, C.; ZHAO, X.; ZHANG, Y.: Elimination of a zero-growth in thickness of Al_2O_3 protective film deposited by cycles of dip-coating method. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 42 (2007), S. 151–156
- [120] NOFZ, M.; DÖRFEL, I.; SOJREF, R.: Microstructure of sol-gel derived corundum containing coatings. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 7145–7154
- [121] ZHANG, W.; LIU, W.; WANG, C.: Effects of solvents on the tribological behaviour of sol-gel Al_2O_3 films. In: *Ceramics International* 29 (2003), S. 427–434
- [122] SCHNEIDER, J.M.; SPROUL, W.D.; CHIA, R.W.J.; WONG, Ming-Show; MATTHEWS, A.: Very high-rate reactive sputtering of alumina hard coatings. In: *Surface & Coatings Technology* 96 (1997), S. 262–266
- [123] BOBZIN, K.; LUGSCHNEIDER, E.; MAES, M.; PINERO, C.: Relation of hardness and oxygen flow of Al_2O_3 coatings deposited by reactive bipolar pulsed magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 494 (2006), S. 255–262
- [124] FUJI, M.; MA, J.; YOSHIDA, A.; SHIGEMURA, S.; TANI, K.: Influence of coating thickness on rolling contact fatigue of alumina ceramics thermally sprayed on steel roller. In: *Tribology International* 39 (2006), S. 1447–1453
- [125] HENCH, L.L.; WEST, J.K.: The Sol-Gel Process. In: *Chemical Reviews* 90 (1990), S. 33–72

- [126] PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; MAN, M.; CAMPESTRINI, S.: Better Chemistry through Ceramics: The Physical Bases of the Outstanding Chemistry of ORMOSIL. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 1976–1988
- [127] MACHENZIE, J.D.; BESCHER, E.P.: Physical Properties of Sol-Gel Coatings. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000), S. 23–29
- [128] PALMISANO, G.; BOURHIS, E. L.; CIRIMINNA, R.; TRANCHIDA, D.; PAGLIARO, M.: ORMOSIL Thin Films: Tuning Mechanical Properties via a Nanochemistry Approach. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 11158–11162
- [129] FERCHICHI, A.; CALAS-ETIENNE, S.; SMAIHI, M.; ETIENNE, P.: Study of the mechanical properties of hybrid coating as a function of their structures using nanoindentation. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008), S. 712–716
- [130] FERCHICHI, A.; CALAS-ETIENNE, S.; SMAIHI, M.; PRÉVOT, G.; SOLIGNAC, P.; ETIENNE, P.: Relation between structure and mechanical properties (elastoplastic and fracture behavior) of hybrid organic-inorganic coating. In: *Journal of Materials Science* 44 (2009), S. 2752–2758
- [131] NEMETH, S.; LIU, Y.C.: Mechanical properties of hybrid sol-gel derived films as a function of composition and thermal treatment. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), S. 4888–4891
- [132] KAMINSKI, Z.; MIZERSKI, M.; KOLESINSKA, J.; PSARSKI, M.; KUBERSKI, S.; PLAZA, S.: Synthesis and microtribological studies of new silica-triazine hybrids. In: *Tribology Letters* 22 (2006), S. 119–125
- [133] ETIENNE, P.; DENAPE, J.; PARIS, J.Y.; PHALIPPOU, J.; SEMPRES, R.: Tribological Properties of Ormosil Coatings. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 6 (1996), S. 287–297
- [134] CHEMBLINK: URL: <http://www.chemblink.com/products/2530-83-8.htm>. Webseite, Stand 04.11.2009
- [135] WU, L.Y.L.; CHWA, E.; CHEN, Z.; ZENG, X.T.: A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), S. 1056–1062
- [136] CHEN, Z.; WU, L.Y.L.; CHWA, E.; THAM, O.: Scratch resistance of brittle thin film on compliant substrates. In: *Materials Science and Engineering A* 493 (2008), S. 292–298
- [137] MACHENZIE, J.D.; BESCHER, E.: Some Factors Governing the Coating of Organic Polymers by Sol-Gel Derived Hybrid Materials. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 27 (2003), S. 7–14
- [138] GRUNDWÜRMER, M.; NUYKEN, O.; MEYER, M.; WEHR, J.; SCHUPP, N.: Sol-gel derived erosion protection coatings against damage caused by liquid impact. In: *Wear* 263 (2007), S. 318–329
- [139] WANG, D.; BIERWAGEN, G.P.: Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. In: *Progress in Organic Coatings* 64 (2009), S. 327–338
- [140] AEGERTER, M.A.; ALMEIDA, R.; SOUTAR, A.; TADANAGA, K.; YANG, H.; WATANABE, T.: Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 47 (2008), S. 203–236

- [141] DASH, S.; MISHRA, S.; PATEL, S.; MISHRA, B.K.: Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 140 (2008), S. 77–94
- [142] GUO, C.; ZUO, Y.; ZHAO, X.; ZHAO, J.; XIONG, J.: Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings. In: *Surface & Coatings Technology* 202 (2008), S. 3385–3390
- [143] WIKIPEDIA: URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Cetyltrimethylammoniumbromid>. Webseite, Stand 04.11.2009
- [144] STEINBORN, G.; WÄSCHE, R.: Charakterisierung der Dispergiereigenschaften von nanodispersen Suspensionen mit der Ultraschallspektroskopie. In: *Chemie Ingenieur Technik* 79 (2007), S. 257–265
- [145] SCHWARZ, J.; SVOBODA, S.; OERTEL, B.: Ergebnisse von Sol-Gel-Beschichtungen auf austenitischem CrNi-Stahl. In: *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* 34 (2003), S. 641–644
- [146] DIN EN 1071-2: *Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten. Teil 2: Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren*. Norm, 2002
- [147] DIN EN 1071-1: *Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten. Teil 1: Bestimmung der Schichtdicke mit einem Kontaktprofilometer*. Norm, 2003
- [148] DIN EN ISO 4287: *Geometrische Produktspezifikationen (GPS). Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren. Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*. Norm, 1998
- [149] DIN EN ISO 4288: *Geometrische Produktspezifikationen (GPS). Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren. Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit*. Norm, 1998
- [150] DIN EN 1071-3: *Hochleistungskeramik - Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten - Teil 3: Bestimmung der Haftung und Formen des mechanischen Versagens mit dem Ritztest*. Norm, 2005
- [151] DIN EN ISO 6508-1: *Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Rockwell C - Teil 1: Prüfverfahren (Skalen A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T)*. Norm, 2006
- [152] VDI 3198: *Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung. CVD- und PVD-Verfahren*. Richtlinie, 1992
- [153] DIN EN ISO 14577-1: *Metallische Werkstoffe. Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter. Teil 1: Prüfverfahren*. Norm, 2003
- [154] OLIVER, W.C.; PHARR, G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and indentation sensing experiments. In: *Journal of Materials Research* 7 (1992), S. 1564–1583
- [155] FISHER-CRIPPS, A.C.: *Nanoindentation*. 2. Ausgabe. Springer, 2004 (Mechanical Engineering Series)

- [156] ISO 14577-4: *Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings*. Norm, 2007 (vorläufige Fassung)
- [157] LI, X.; BHUSHAN, B.: A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. In: *Material Characterization* 48 (2002), S. 11–36
- [158] LUCAS, B.N.; OLIVER, W.C.; SWINDEMAN, J.E.: The Dynamics of Frequency-Specific, Depth-Sensing Indentation Testing. In: *MRS Proceedings. Symposium T: Fundamentals of Nanoindentation and Nanotribology* Bd. 522, 1998
- [159] CHUDOBA, T.; SCHWARZER, N.; RICHTER, F.: Determination of elastic properties of thin films by indentation measurements with a spherical indenter. In: *Surface & Coatings Technology* 127 (2000), S. 9–17
- [160] CHUDOBA, T.; GRIEPENTROG, M.; DÜCK, A.; SCHNEIDER, D.; RICHTER, F.: Young's modulus measurements on ultra-thin coatings. In: *Journal of Materials Research* 19 (2004), S. 301–314
- [161] SCHWARZER, N.: Analysing nanoindentation unloading curves using Pharr's concept of the effective indenter shape. In: *Thin Solid Films* 494 (2006), S. 168–172
- [162] SCHWARZER, N.; CHUDOBA, T.; RICHTER, F.: Investigation of ultra thin coatings using nanoindentation. In: *Surface & Coatings Technology* 200 (2006), S. 5566–5580
- [163] BULL, S.J.: Modelling the hardness response of bulk materials, single and multilayer coatings. In: *Thin Solid Films* 398-399 (2001), S. 291–298
- [164] KORSUNSKY, A.M.; MCGURK, M.R.; BULL, S.J.; PAGE, T.F.: On the hardness of coated systems. In: *Surface & Coatings Technology* 99 (1998), S. 171–183
- [165] PHARR, G.; STRADER, J.H.; OLIVER, W.C.: Critical issues in making small-depth mechanical property measurements by nanoindentation with continuous stiffness measurement. In: *Journal of Materials Research* 24 (2009), S. 653–666
- [166] KLAFFKE, D.; HARTELT, M.: Tribological characterization of thin hard coatings by reciprocating sliding tests. In: *Tribology Letters* 1 (1995), S. 265–276
- [167] GEE, M.A.; GEE, A.D.: A cost effective test system for micro-tribology experiments. In: *Wear* 263 (2007), S. 1484–1491
- [168] ETIENNE, P.; SEMPÉRÉ, R.; PHALIPPOU, J.: Mechanical Characterization of Ormosil Films on Plastics: Young's Modulus Determination by Three Points Bending. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2 (1994), S. 171–173
- [169] ROBERTSON, M.A.; RUDKIN, R.A.; PARSONAGE, D.; ATKINSON, A.: Mechanical and Thermal Properties of Organic/Inorganic Hybrid Coatings. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003), S. 291–295

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich erkläre, nicht bereits früher oder gleichzeitig bei anderen Hochschulen oder an dieser Universität ein Promotionsverfahren beantragt zu haben.

Chemnitz, 12.05.2010

(Hilke Hattermann)

Lebenslauf

Name: Hilke Hattermann

Geburtsdatum: 15.07.1981

Geburtsort: Oldenburg (Oldb.)

Wissenschaftlicher Werdegang

- | | |
|-------------------|--|
| seit 03/2010 | wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe VI.4 Oberflächentechnologien, Berlin |
| 03/2007 - 02/2010 | wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Fachgruppe VI.4 Oberflächentechnologien, Tätigkeit im EU-Projekt „FOREMOST“ (FP6-515840) |
| 01/2007 | Diplom in Physik an der Universität Bonn |
| 02/2006 - 01/2007 | Diplomarbeit zum Thema „Modifikation der Materialeigenschaften von Lithiumniobat durch Teilchenbestrahlung“ am Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik (Uni Bonn) |
| 10/2003 - 06/2004 | Austauschjahr an der Universität Bristol, England |
| 10/2001 - 01/2007 | Physikstudium an der Universität Bonn |
| 07/2001 | Abitur am Neuen Gymnasium Oldenburg |

Eigene Veröffentlichungen

Publikationen

- Thomas Hübert, Hilke Hattermann, Michael Griepentrog, *Sol-gel-derived nanocomposite coatings filled with inorganic fullerene-like WS₂*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 51, 295-300 (2009).
- Lena Jentjens, Hilke Hattermann, Konrad Peithmann, Matthias Haaks, Karl Maier, Michael Kösters, *Domain reversal properties and refractive index changes of magnesium doped lithium niobate upon ion exposure*, J. Appl. Phys. 103, DOI:10.1063/1.2838207 (2008).
- Diplomarbeit: *Modifikation der Materialeigenschaften von Lithiumniobat durch Teilchenbestrahlung*, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn (2007), http://www.hiskp.uni-bonn.de/gruppen/material/public/works/dipl/2007_Diplom_Hattermann.pdf.

Beiträge auf Tagungen

- Vortrag auf der 2nd International Conference on Functional Nanocoatings (28. - 31.03.2009, Dresden): Hilke Hattermann, Michael Griepentrog, Thomas Hübert, *Nanocomposite sol-gel coatings containing inorganic fullerenes for tribological applications*.
- Vortrag auf der COMATCOMP'09 (07.-09.10.2009, San Sebastian, Spanien): Hilke Hattermann, Thomas Hübert, Michael Griepentrog, *Nanocomposite organically modified silica coatings with embedded inorganic fullerene-like tungsten disulfide*.
- Poster auf der Nanotech Europe 2009 (28.-30.09.2009, Berlin): Hilke Hattermann, Thomas Hübert, Marko Szuggars, Michael Griepentrog, *Sol-gel coatings with embedded inorganic fullerene-like tungsten disulfide*.
- Vortrag beim DVM-DGM Arbeitskreistreffen „Mechanische Charakterisierung in kleinen Dimensionen“ (09./10.10.2008, Geesthacht): Hilke Hattermann, *Untersuchung von Nanokompositschichten mittels Nanoindentation*.
- Poster auf der DPG-Frühjahrstagung für Festkörperphysik (25.-29.02.2008, Berlin): Hilke Hattermann, Michael Griepentrog, Marko Szuggars, Thomas Hübert, *Properties of sol-gel alumina coatings with incorporated tungsten disulfide nanoparticles*.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen beigetragen, denen ich herzlich danken möchte. Die Durchführung der Promotion erfolgte in der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin in der Fachgruppe VI.4 Oberflächentechnologien. Meinen dortigen Betreuern Dr. Michael Griepentrog und Dr. Uwe Beck möchte ich herzlich für ihre fachliche und menschliche Unterstützung und Hilfestellung während der Promotionszeit danken. Bei Herrn Prof. Frank Richter von der Technischen Universität Chemnitz möchte ich mich ebenfalls besonders bedanken, da er mich als Externe akademisch betreute und mir so die Promotion an der TU Chemnitz ermöglichte. Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Frau Prof. Asta Richter von der Technischen Hochschule Wildau (FH).

Ein so vielfältiges und interdisziplinäres Promotionsthema lässt sich nicht ohne die Unterstützung und Mithilfe vieler Kollegen bearbeiten. So wurden die untersuchten Sol-Gel-Schichten in der Arbeitsgruppe VI.44 der BAM durch Dr. Thomas Hübert und seine Mitarbeiterinnen Heidi Lorenz, Nadine Hoffmann und Silvana Puhlmann hergestellt. Ihnen möchte ich ganz herzlich für ihre Bemühungen während der Probenpräparation sowie Herrn Dr. Hübert auch für die Diskussionen über die Eigenschaften der Sol-Gel-Schichten danken. Desweiteren danke ich Karin Keil für die Messung von Partikelgrößen, Dr. Regine Sojref für die Unterstützung beim Mahlen von WS_2 -Pulver mit der Planetenkugelmühle, Dr. Gabriele Steinborn für die Hilfe bei der Dispergierung der WS_2 -Partikel sowie Margrit Krull für die Zeta-Potential-Messungen.

Für die Durchführung von Kalottenschliffen sowie das Läppen der Edelstahlsubstrate möchte ich mich bei Michaela Lagleder und Olivia Netzband bedanken. Matthias Weise danke ich für Stufenhöhenmessungen mit dem Weißlichtinterferenzmikroskop. Die XRD- und XRF-Messungen erfolgten durch Mario Sahre und Susanne Reetz, während Birgid Strauß und Sigrid Benemann Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop machten und EDX-Spektren aufnahmen. Dr. Ilona Dörfel und Dr. Werner Österle führten die Analysen mit dem Transmissionselektronenmikroskop an der BAM durch. Ihnen allen danke ich herzlich.

Für die Diskussion der Messergebnisse - insbesondere im Bereich der Nanoindentation - möchte ich mich bei Dr. Michael Griepentrog bedanken. Ganz besonders danke ich auch Marko Szuggars für die praktische Einführung in die mechanische Probencharakterisierung sowie die gute Zusammenarbeit im Projekt FOREMOST. Für die tribologischen Messungen an der BAM möchte ich mich ganz herzlich bei Manfred Hartelt und Christine Neumann bedanken. Dr. Ralf Wäsche und Manfred Hartelt danke ich zudem für die intensive Diskussion der Tribo-Ergebnisse.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe VI.41 danke ich sehr für die schöne Zusammenarbeit während der vergangenen Jahre.

Diese Promotion entstand im Rahmen des EU-Projektes FOREMOST (FP6-515840). Neben der finanziellen Förderung ermöglichte dieses Projekt eine fruchtbare Zusammenarbeit sowie interessante Diskussionen mit Kollegen von mehr als 30 Partnerinstitutionen. Allen, die mir

durch ihre Ratschläge und Anmerkungen bei meiner Promotion geholfen haben, möchte ich herzlich danken. Besonderer Dank gebührt der Firma NanoMaterials, Israel, für die Bereitstellung der WS_2 -Partikel und Hinweisen zu deren Deagglomeration, Prof. György Radnóczy vom MFA aus Budapest für die TEM-Analyse einer Kompositschicht, Dr. Rainer Grötzschel vom Forschungszentrum Dresden für die Durchführung von RBS-Messungen, Benny André von der Universität Uppsala und Prof. Mark Gee vom britischen National Physical Laboratory für die tribologischen Untersuchungen sowie Dr. Debora Puglia von Proplast, Perugia, für die Bereitstellung von Epoxidharz-Substraten.

Schließlich bedanke ich mich bei den Korrekturlesern dieser Dissertationsschrift. Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie herzlich für die Unterstützung und Ermutigung während des Studiums und der Promotionsphase danken.